



**Ana Rita
Lebreiro Gomes**

**Ativação de escória metalúrgica pela adição de
fontes secundárias de alumina**



**Ana Rita
Lebreiro Gomes**

**Ativação de escória metalúrgica pela adição de
fontes secundárias de alumina**

Projeto de tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Rui Miguel Teixeira Novais, Bolseiro de pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Professora Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães

Professora Associada com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João António Labrincha Baptista

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À empresa Saint-Gobain Weber Portugal, S.A. pela boa receção, integração e oportunidade de trabalhar em contexto empresarial.

Um obrigada a toda a equipa do laboratório da Weber pela disponibilidade, alegria, paciência e partilha de conhecimentos.

Ao Luís Silva e Pedro Sequeira pelo positivismo e conhecimentos transmitidos ao longo de todo o trabalho.

Ao Christophe por todo o tempo disponibilizado e por ser um ótimo ouvinte.

Ao Prof. Doutor João Labrincha e Doutor Rui Novais pelo apoio, orientação e partilha de conhecimentos.

À Ana Caetano, Marinélia Capela, Jorge Carneiro e João Carvalheiras por me terem recebido de braços abertos, pelos conselhos e alegria transmitida todos os dias.

À Doutora Maria Carlos Figueiredo, do departamento de Engenharia Civil, pela disponibilidade e amabilidade.

Um obrigada muito especial ao incrível apoio diário, paciência, sabedoria, companheirismo, boa disposição e principalmente amizade do Marcelo. Ao Matheus pela paciência e ajuda nos trabalhos práticos.

Ao departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, em especial à Eng.^a Célia e Eng.^o Artur, pela preocupação, colaboração e disponibilidade diária.

Aos meus amigos e colegas de curso, por tornarem este percurso académico mais fácil e uma experiência incrível.

Agradeço ao João, pelo apoio incondicional, pelo amor, amizade, carinho, preocupação e presença nos momentos mais difíceis.

Às minhas amigas, Fani e Sara, por todos os momentos de alegria, pelo incansável apoio e motivação infinita. De sempre para sempre.

Ao meu irmão, que apesar de longe me apoiou e transmitiu toda a sua sabedoria, preocupação e incentivo.

Um obrigada ao meu pai, pela calma, incentivo e confiança que sempre me transmitiu.

À minha mãe, pelo amor, carinho, preocupação, educação, confiança, presença infinita e todo o esforço para garantir o meu futuro. Um enorme obrigada por toda a sabedoria que transmite e pelo exemplo enorme que és.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

palavras-chave

Argamassas, escória de alto-forno, cimento Portland, lama de anodização de alumínio, tempo de presa, endurecimento, resistência à compressão

resumo

Devido às suas propriedades hidráulicas e cimentíceas, o uso de escórias de alto-forno, subproduto da indústria metalúrgica, tem vindo a ser amplamente utilizado como substituinte parcial do cimento Portland em formulações de argamassas. A necessidade de reduzir o teor de cimento Portland em argamassas explica-se pela elevada pegada de carbono associada à produção deste material, nomeadamente do clínquer, um dos seus componentes principais. Por isso, o principal objetivo deste projeto, definido em colaboração com a Saint-Gobain Weber Portugal, S.A., foi utilizar cimento Portland e hidróxido de cálcio, ambos em quantidades iguais ou inferiores a 1 %, nas composições das argamassas, indo ao encontro do novo paradigma da economia circular que tenta promover a reutilização de resíduos de diferentes sectores industriais. Uma vez que a reatividade das escórias é baixa, foi necessária a adição de ativadores para potenciar a formação de C-S-H e etringite primária. Foram testados quatro materiais: hidróxido de cálcio, cimento Portland e dois sulfatos de cálcio (gesso hemihidratado e anidrite). Com o mesmo objetivo, foi adicionada uma fonte de alumina na forma de: i) cimento de aluminato de cálcio, ii) escória proveniente de França e iii) lama de anodização de alumínio (resíduo industrial). Esta última foi alvo de estudo mais atento, por se tratar de um resíduo produzido localmente, pretendendo-se desta forma promover uma sinergia entre empresas da mesma região (empresa geradora de resíduo e empresa produtora de argamassas).

Partindo de uma base de argamassa, definida pela empresa, foram preparadas diversas formulações contendo os diferentes aditivos. Foram avaliados tempos de presa, resistência à compressão (para 1, 2, 3, 7 e 28 dias de cura) e o fluxo de calor libertado, através da análise de calorimetria de condução isotérmica. Foram utilizadas técnicas de caracterização como difração de raios X, fluorescência de raios X e foi determinada a área superficial específica (por BET). Foi ainda estudada a influência da granulometria das escórias de alto-forno, utilizando uma amostra com área superficial específica superior.

Foi possível concluir que a adição de 1 % de cimento Portland e de 1 % de hidróxido de cálcio (% mássica) contribui para o aumento da resistência mecânica das misturas nos primeiros três dias de cura. Por outro lado, a utilização de 5 % de gesso hemihidratado só exerce efeito semelhante para tempos de cura mais longos, superiores a 7 dias. Ao contrário das expectativas, a adição de lama de anodização de alumínio não contribui para o endurecimento das escórias. Já o uso de escórias mais finas, incrementa a sua reatividade e, consequentemente, o nível de endurecimento e resistência à compressão.

keywords

Mortars, blast furnace slag, Portland cement, aluminum anodizing sludge, setting time, hardening, compressive strength

abstract

Ground granulated blast-furnace slag (GGBS), a by-product of the metallurgical industry, has been widely used as a partial substitute of Portland cement in mortar formulations due to its hydraulic and cementitious properties. The need to reduce the Portland cement content in mortars is justified by the high carbon footprint associated with its production, namely the clinker, one of its main components. Therefore, the main objective of this work, laid down in collaboration with Saint-Gobain Weber Portugal, was to implement a 1 % maximum dosage of Portland cement and calcium hydroxide in the mortars composition, thus in line with the new paradigm of circular economy, trying to promote the reuse of wastes from various industrial sectors. Due to the slag's low reactivity, activators were used to promote C-S-H and primary ettringite formation. For this purpose, four materials were tested: calcium hydroxide, Portland cement and two calcium sulphates (hemihydrate plaster and anhydrite). For the same purpose, a source of alumina was added in the form of: i) calcium aluminate cement, ii) French slag and iii) aluminum anodizing sludge (industrial waste). This last one received special attention, because it's a locally produced residue and its use in mortars could promote a synergy between local companies (the one that's generating the waste and the one producing the mortars).

Starting from a reference mortar, defined by the company, several formulations were prepared containing the different additives. Setting time, compressive strength (for 1, 2, 3, 7 and 28 days of curing) and the heat-flow released through isothermal conduction calorimetry were evaluated. Characterization techniques such as X-ray diffraction and X-ray fluorescence were also used. The specific surface area was determined using the BET method. The influence of the granulometry of the blast furnace slag was also studied, using a sample with superior specific surface area.

It's possible to conclude that the addition of 1 % of Portland cement and 1 % of calcium hydroxide (% mass) helps increasing the mechanical strength in the first three days of curing. On the other hand, the use of 5 % of hemihydrate plaster only has a similar effect for longer curing times, over 7 days. Contrary to expectations, the addition of aluminum anodizing sludge does not help the slag's hardening. The use of finer slags increases their reactivity and, consequently, the level of hardening and compressive strength.

ÍNDICE

Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	v
1 Enquadramento e objetivos propostos.....	1
2 Introdução teórica.....	3
2.1 Argamassas	3
2.1.1 Agregados	3
2.1.2 Ligantes	4
2.1.3 Água de amassadura	5
2.1.4 Adjuvantes e aditivos	5
2.2 Cimento Portland	7
2.2.1 Principais componentes do cimento Portland.....	7
2.2.2 Hidratação do cimento Portland	8
2.2.3 Calor de hidratação	10
2.2.4 Limitações do cimento Portland	11
2.3 Escória de alto-forno.....	12
2.4 Lama de anodização de alumínio.....	16
3 Materiais e métodos	19
3.1 Caracterização das matérias-primas.....	19
3.1.1 Matérias-primas utilizadas.....	19
3.1.2 Difração de raios X (DRX).....	20
3.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)	20
3.1.4 Área superficial específica.....	20
3.2 Preparação do resíduo de anodização	21
3.3 Formulações de argamassas-cola.....	21
3.4 Determinação do tempo de presa.....	22

3.5	Análise térmica	23
3.6	Resistência Mecânica à compressão	24
4	Apresentação e discussão dos resultados	27
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	27
4.2	Avaliação do comportamento dos ativadores	30
4.3	Adição de uma fonte externa de alumina.....	39
4.4	Estudo da influência da granulometria das escórias de alto-forno	41
4.5	Avaliação do comportamento da base 001	44
5	Conclusões	49
6	Bibliografia.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Contribuição dos constituintes do cimento para a resistência à compressão ao longo do tempo, adaptado de [17].	8
Figura 2 - Desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo, adaptado de [6].	10
Figura 3 - Evolução do calor de hidratação do cimento Portland libertado ao longo do tempo, adaptado de [6].	11
Figura 4 - Emissões de CO ₂ provenientes da indústria de cimento, em milhões de toneladas, até 2050, adaptado de [21].	12
Figura 5 - Esquema de um alto-forno, adaptado de [28].	13
Figura 6 - Tanques de anodização, adaptado de [33].	16
Figura 7 – Lama de anodização de alumínio na forma de aglomerados e moinho de anéis utilizado.	21
Figura 8 - Misturadora utilizada para homogeneizar as argamassas.	21
Figura 9 - A) Aparelho de Vicat utilizado, B) agulha de determinação de início de presa e C) agulha de determinação de fim de presa.	23
Figura 10 – A) Armazenamento dos provetes para os diferentes tempos de cura (1, 2, 3, 7 e 28 dias) e B) Provetes desmoldados e polidos.	25
Figura 11 - Equipamento utilizado para determinar a resistência à compressão.	25
Figura 12 - Espectro de difração de raios X do cimento de aluminato de cálcio.	29
Figura 13 - Resistências à compressão das escórias ECO com diferentes percentagens de ativadores: A) cal, B) cimento Portland, C) gesso e D) anidrite, para os diferentes tempos de cura.	32
Figura 14 - Proвете de escória ECO contendo 15 % de gesso com 28 dias de cura, após ensaio de resistência à compressão.	33
Figura 15 - Evolução da resistência à compressão das escórias ECO com o tempo de cura, contendo diferentes percentagens de hidróxido de cálcio (0,5 e 1 %) e cimento Portland (1 e 3 %).	34
Figura 16 - Evolução da resistência à compressão das escórias ECO com o tempo de cura, contendo 1 % de cal com 1 % de cimento Portland e 5 % de gesso e anidrite. Inclui os valores da formulação sem sulfatos de cálcio.	36

Figura 17 - Fluxo de calor (linhas a cheio) e calor libertado (linhas a tracejado), em função do tempo, de três misturas contendo: escórias ECO pura, escórias ECO contendo 1 % de cal e 1 % de cimento e escórias ECO contendo 1 % de cal, 1 % de cimento e 5 % de gesso...	37
Figura 18 - Evolução da resistência à compressão das escórias ECO com 1 % de cal, 1 % de cimento Portland, 5 % de gesso e 5 % de uma fonte externa de alumina: lama, EF e CAC. Inclui os valores da formulação sem fonte de alumina.	40
Figura 19 - Resistências à compressão de: A) 100 % escórias ECO e 100 % Ecocem Plus; B) 1 % hidróxido de cálcio com 1 % de cimento Portland para escórias ECO e Ecocem Plus e C) 1 % hidróxido de cálcio com 1 % de cimento Portland e 5 % de gesso hemihidratado para escórias ECO e Ecocem Plus.....	42
Figura 20 - Fluxo de calor (linhas a cheio) e calor libertado (linhas a tracejado), em função do tempo, de três misturas contendo: Ecocem Plus pura, Ecocem Plus contendo 1 % de cal e 1 % de cimento e Ecocem Plus contendo 1 % de cal, 1 % de cimento e 5 % de gesso....	43
Figura 21 - Espectros de difração de raios X de amostras de formulação base 001, para 1 dia de cura e base 001 contendo 3,1 % de lama (L), 6,5 % de gesso (G) e 0,4 % de cal (C) para 2 h e 1 dia de cura.	46
Figura 22 - Espectros de difração de raios X de amostras de formulação base 001 pura, base 001 contendo 10 % de gesso e base 001 com a adição de 3,1 % de lama, 6,5 % de gesso e 0,4 % de cal, ao fim de 7 dias de cura.	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais componentes do cimento Portland, adaptado de [3], [17].....	7
Tabela 2 - Composição química típica da escória de alto-forno, em percentagem mássica, adaptado de [29].	14
Tabela 3 - Composição química típica da lama de anodização de alumínio, seca a 100 °C em 24 h, adaptada de [35].....	17
Tabela 4 - Composição, em percentagem mássica, da base 001 fornecida pela Weber.....	22
Tabela 5 - Composição química (percentagem mássica) das escórias de alto-forno, Ecocem e Ecocem Plus, da lama de anodização, do CAC e da EF.	28
Tabela 6 - Propriedades físicas das escórias Ecocem e Ecocem Plus.	29
Tabela 7 - Área superficial específica da lama de anodização de alumínio, do CAC e da EF.	29
Tabela 8 - Tempos de início e fim de presa das misturas com escórias ECO contendo diferentes percentagens de cal e cimento Portland.	31
Tabela 9 – Tempos de início e fim de presa das misturas com escórias ECO contendo diferentes percentagens de sulfatos de cálcio (gesso e anidrite).	31
Tabela 10 - Tempos de início e fim de presa da mistura com escórias ECO contendo 1 % de cimento e 1 % de cal e das misturas com escórias ECO contendo 1 % de cimento, 1 % de cal e 5 % de sulfato de cálcio (gesso e anidrite).	35
Tabela 11 - Valores de resistência mecânica à compressão para diferentes tempos de cura, da formulação base sem resina e da amostra com 3 % de resina.	38
Tabela 12 - Tempos de início e fim de presa da mistura com escórias ECO contendo 1 % de cimento, 1 % de cal, 5 % de gesso e 5 % de uma fonte externa de alumina: lama de anodização de alumínio, CAC e EF. Inclui os valores da formulação sem fonte de alumina.	39
Tabela 13 – Tempos de início e fim de presa da mistura com Ecocem Plus contendo 1 % de cimento e 1 % de cal e da mistura com Ecocem Plus contendo 1 % de cimento, 1 % de cal e 5 % de gesso.	41
Tabela 14 – Tempos de início e fim de presa de várias composições contendo 90 % de base 001 (B) e diferentes teores de lama de anodização (L), gesso (G) e cal (C). A formulação de base foi também testada isoladamente. É assinalada a composição ideal.	45

Tabela 15 - Valores de resistência mecânica da composição selecionada com base no tempo de presa apresentado na Tabela 14, para diferentes tempos de cura.	48
---	----

1 ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS PROPOSTOS

As argamassas são materiais cujas propriedades dependem da qualidade dos seus constituintes, da manipulação no ato de preparação e aplicação e das condições ambientais a que estarão expostas durante a sua vida útil. São constituídas por uma mistura de agregados, um ligante hidráulico ou aéreo, água e, se necessário, adjuvantes. Um dos exemplos mais comuns de ligantes hidráulicos é o cimento, sendo o Portland o mais utilizado. Este garante elevada coesão e aderência às argamassas, no entanto, a sua produção encerra desvantagens, tanto económicas como ambientais, com destaque para a geração de CO₂. O mundo produz atualmente cerca de 4,2 bilhões de toneladas de cimento, por ano [1]. Uma argamassa comum contém cerca de 25 a 40 % em massa de cimento Portland na sua formulação. Considerando a insustentabilidade na utilização do cimento Portland é importante desenvolver materiais ligantes alternativos que substituam integral ou parcialmente este cimento, diminuindo assim as emissões de CO₂.

Este trabalho foi realizado no âmbito de projeto curricular e decorreu em parceria com a empresa Saint-Gobain Weber Portugal, S.A. A Saint-Gobain Weber é uma empresa que desenvolve argamassas industriais para o mercado da construção. Foi fundada em 1990 e está sediada em Esgueira, Aveiro. Esta empresa pertence ao grupo Saint-Gobain e desenvolve materiais de construção, vidros, placas de gesso, revestimentos metálicos e soluções de proteção acústica e contra incêndios. A fábrica em Aveiro destina-se à produção de argamassas para as áreas de construção e engenharia civil, tais como colagem e betumação cerâmica, isolamento térmico pelo exterior, revestimento e renovação de fachadas, argamassas técnicas e de regularização e nivelamento de pavimentos.

Na tentativa de melhorar a pegada ambiental dos produtos que desenvolve, a empresa tem vindo a reduzir a quantidade de cimento nas suas formulações, usando, tanto quanto possível, subprodutos de outros sectores industriais. O objetivo deste trabalho é a produção de argamassas-cola utilizando escórias metalúrgicas, ricas em silicatos e aluminatos de cálcio, em substituição parcial do cimento Portland. A reatividade das misturas foi tentativamente ajustada pela adição de ativadores, nomeadamente hidróxido de cálcio, cimento Portland, gesso hemihidratado, anidrite, cimento de aluminato de cálcio, escória

aluminosa francesa e lama de anodização de alumínio. Foi investigada a capacidade destes ativadores para catalisarem a reação de hidratação das misturas de argamassas-cola.

O objetivo é utilizar menos de 1% em massa de cimento Portland. O trabalho está alinhado com o novo paradigma da economia circular, uma vez que promove a reutilização de resíduos de diferentes sectores industriais, ao mesmo tempo que reforça o carácter sustentável dos produtos a desenvolver, por redução das emissões de CO₂ e da energia incorporada.

2 INTRODUÇÃO TEÓRICA

A indústria cimenteira tem associada uma expressiva pegada ambiental, pela utilização de grandes volumes de matérias-primas não renováveis, pelas emissões de CO₂ geradas durante a produção de cimento Portland e pelo elevado consumo de energia. Estima-se que a produção mundial de betão ultrapassa 10 biliões de toneladas por ano [2], ao mesmo tempo que são expressivas as quantidades de resíduos de construção e demolição geradas, em processos de reabilitação/reparação ou no fim de vida das estruturas. Estes fatores têm promovido estudos que visam minorar o impacto ambiental desta atividade.

2.1 ARGAMASSAS

As argamassas são materiais formados por uma mistura homogénea de agregados (como a areia), um ligante hidráulico (como o cimento), água e, se necessário, adjuvantes e aditivos, que ajustam o endurecimento, a trabalhabilidade e outras propriedades. Estes componentes, quando misturados, formam uma pasta que endurece, conferindo à mistura níveis de coesão e resistência mecânica adequados à sua utilização como material de construção. Estes materiais, sendo a base da maioria das infraestruturas da civilização moderna, têm uma elevada variedade de aplicações, tais como assentamento de tijolos, rejuntamento, revestimento, contrapiso, impermeabilização e acabamento de superfícies [3].

2.1.1 AGREGADOS

Um agregado, segundo a norma Europeia EN 998-1, é um material granular inerte, ou seja, não intervém na reação de endurecimento da argamassa e é usualmente utilizado para aumentar a compacidade e conferir estabilidade volumétrica à pasta [3]. São classificados segundo várias categorias como: origem (natural ou artificial), dimensão das partículas (finas ou grosseiras) e massa volúmica (pesados ou leves) [4].

Os agregados mais utilizados na produção de argamassas-cola são as areias de sílica ou calcário, devido à abundância e facilidade do processo de extração [5].

2.1.2 LIGANTES

Os ligantes, materiais com propriedades aglomerantes, são divididos em dois grupos, os hidrófilos e os hidrófobos. Os ligantes hidrófilos têm afinidade com a água e endurecem quando misturados com ela. Estes dividem-se em aéreos (não resistentes à água), como a cal aérea e o gesso, e em hidráulicos (resistentes à água), como a cal hidráulica e o cimento. Contrariamente, os ligantes hidrófobos repelem a água após endurecimento, não tendo esta qualquer papel no endurecimento da pasta. São exemplos as resinas poliméricas que endurecem por arrefecimento, evaporação dos solventes ou por reação química entre os componentes [6], [7].

Os ligantes são selecionados segundo o tipo de aplicação a que se destinam. O gesso é constituído por sulfato de cálcio (CaSO_4) e tem a capacidade de endurecer rapidamente e expandir ligeiramente durante a hidratação. Esta reação é fortemente exotérmica e forma-se uma fina malha de cristais em forma de longas agulhas que se entrecruzam, dando coesão à mistura. Apresenta baixa resistência à tração e elevada solubilidade em água e, por isso, é utilizado em argamassas de revestimento e decoração interna, especialmente em climas secos [3], [4].

A cal, utilizada em argamassas de revestimento e ancoragem, resulta da cozedura de calcários (constituídos por CaCO_3) e divide-se em cal aérea e cal hidráulica. A cal aérea endurece lentamente por reação (de carbonatação) com o dióxido de carbono existente na atmosfera e, no seu estado fresco, apresenta boa trabalhabilidade, consequentemente confere boa plasticidade à pasta e capacidade de retenção de água. Como efeito adverso, apenas endurece ao ar e quando endurecido, o material apresenta baixa resistência à flexão e compressão. Por outro lado, a cal hidráulica endurece em água e ao ar. É constituída por silicatos e aluminatos de cálcio e por hidróxido de cálcio [3], [8].

Por último, o cimento é utilizado em revestimento, assentamento, fixação e ancoragem. É o ligante mais utilizado em formulações de argamassas pois oferece elevada impermeabilização à pasta, endurece rapidamente e em condições de elevada humidade [3]. O cimento mais utilizado na área da construção civil é o cimento Portland.

No caso dos ligantes hidrófobos, usualmente utiliza-se a resina polimérica EVA, um copolímero de éster de ácido acíclico, etileno e éster vinílico que tem como objetivo melhorar a aderência após ação do calor. Este termoplástico inflamável melhora as propriedades mecânicas do cimento, modificando a sua reologia, atrasando o crescimento de cristais de hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento [9].

Estes diferentes ligantes podem ser combinados entre si, para melhorar as propriedades do material, tendo em conta a compatibilidade entre eles [3], [4].

2.1.3 ÁGUA DE AMASSADURA

A utilização de água na produção de argamassas é necessária para promover uma boa trabalhabilidade, o envolvimento de todas as partículas de pó e principalmente facilitar o processo de homogeneização da mistura. A quantidade de água utilizada é um parâmetro essencial que influencia a qualidade da argamassa, pois afeta a consistência da pasta no estado fresco e o processo de endurecimento [8].

2.1.4 ADJUVANTES E ADITIVOS

Um adjuvante é um *“material orgânico ou inorgânico adicionado em pequenas quantidades com o objetivo de modificar as propriedades da argamassa fresca ou endurecida”* [10]. A quantidade adicionada não deve exceder 5 % da massa de ligante. Por outro lado, as substâncias adicionadas em quantidades superiores a 5 % da massa de ligante chamam-se aditivos [3], [8]. Um aditivo é um *“material inorgânico finamente dividido, que pode ser adicionado à argamassa com o objetivo de obter ou melhorar propriedades específicas”* [10].

Os adjuvantes e aditivos mais utilizados em argamassas são agentes plastificantes (à base de ácidos linhossulfonados ou hidrocarboxílicos), aceleradores de presa (como o formiato de cálcio) e introdutores de ar (como resinas de madeira, hidrocarbonetos sulfonados e ácidos gordos) [3]–[5], [8]. Por vezes, podem também ser adicionados éteres de celulose que funcionam como agentes espessantes e retentores de água [3].

Os agentes plastificantes melhoram a trabalhabilidade, através da dispersão do cimento na água da argamassa, aumentam a superfície específica, reduzem a quantidade de água de amassadura, sem comprometer as reações de hidratação, e permitem ainda reduzir

o teor de ligante, diminuindo a retração da argamassa. Como desvantagem, retardam o tempo de presa e reduzem a resistência mecânica inicial [3], [4], [11].

Os aceleradores de presa, tal como o nome indica, aceleram a velocidade de endurecimento, melhoram a presa em climas frios e com elevada humidade e promovem o desenvolvimento da resistência mecânica inicial [3].

Os introdutores de ar têm como principal função gerar pequenas bolhas de ar durante o processo de amassadura, melhorando a capacidade de impermeabilização e trabalhabilidade. Como desvantagens, reduzem a resistência à tração e compressão, reduzem a aderência e o módulo de elasticidade [3], [11].

O uso de éter de celulose (menos que 1 % da massa de cimento), um aditivo que devido à sua natureza hidrofílica provoca retenção de água, é necessário quando uma argamassa é aplicada num substrato absorvente [3], [12]. Este aditivo é também essencial para garantir uma boa trabalhabilidade da argamassa e facilitar a sua aplicação [13]. No entanto, este tipo de polímero pode alterar o tempo de presa do cimento, reduzir a consistência da argamassa e gerar porosidade. Os éteres de celulose mais utilizados em formulações de argamassas-cola são de hidroxipropil-metilcelulose (HPMC) e de hidroxietil-metilcelulose (HEMC) [14].

Poderão ser também adicionadas fibras, como as de vidro, de polipropileno fibrilado ou de celulose, para melhorar o tempo aberto¹ e conceder reforço mecânico à argamassa [3], [11].

¹ Tempo aberto – tempo no qual uma argamassa-cola pode ser aplicada e aguardar pela colocação de um elemento cerâmico, garantindo uma aderência mínima de 0,5 MPa.

2.2 CIMENTO PORTLAND

Segundo a norma europeia EN 197-1 [15], um cimento “*é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade mesmo debaixo da água*” [16].

O cimento Portland é o mais utilizado na área da construção civil e é produzido a partir de duas matérias primas principais, calcário e argila (silicatos hidratados de alumínio e de ferro). Pode conter outras substâncias ricas em sílica, alumina ou ferro. A mistura destas matérias primas é cozida a temperaturas médias de 1450 °C, sofrendo o processo de clínquerização. Na sequência, os produtos da reação, ao arrefecerem bruscamente, aglomeram-se e formam o clínquer [8].

2.2.1 PRINCIPAIS COMPONENTES DO CIMENTO PORTLAND

As reações químicas que ocorrem pela ação da temperatura, a partir da matéria prima constituída principalmente por cal, sílica, alumina e óxido de ferro, levam à formação dos componentes principais do clínquer. Estes componentes, a sua nomenclatura, abreviatura e percentagem mássica encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais componentes do cimento Portland, adaptado de [3], [17].

Componente	Nomenclatura	Abreviatura	%
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	20-65
Silicato Bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	10-55
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	0-15
Ferro Aluminato Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5-15

Como se pode observar na Figura 1, a resistência à compressão de um cimento é essencialmente assegurada pelos compostos C_3S e C_2S [17].

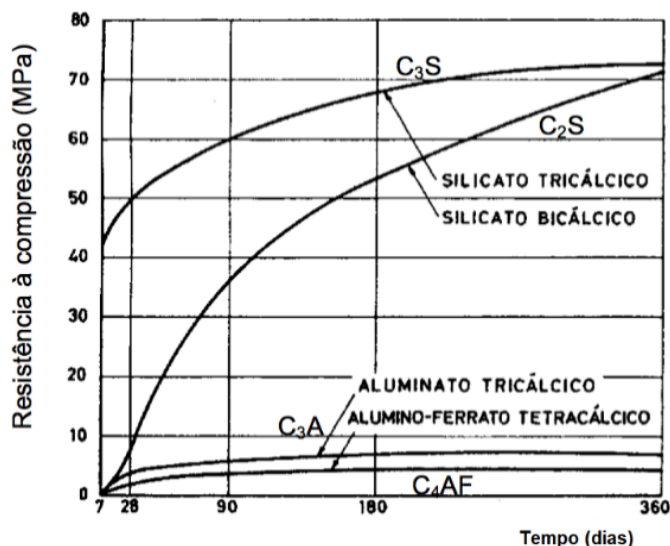


Figura 1 - Contribuição dos constituintes do cimento para a resistência à compressão ao longo do tempo, adaptado de [17].

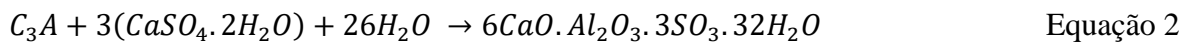
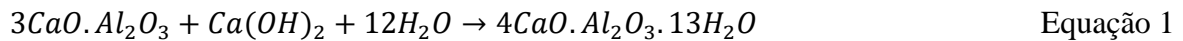
Observa-se que o C_3S atua nos primeiros dias de cura enquanto o C_2S endurece mais lentamente, garantindo elevada resistência à compressão para períodos mais longos. O C_3A e o C_4AF são os componentes que apresentam menor contribuição para a resistência à compressão. O primeiro é o constituinte que liberta maior quantidade de calor durante o processo de hidratação e o segundo o mais resistente quimicamente [3], [7], [18].

2.2.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

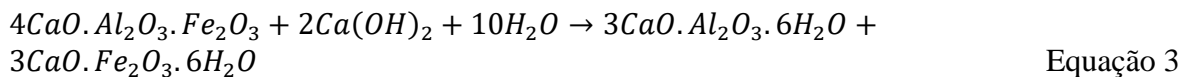
As reações de hidratação do cimento são exotérmicas, isto é, os componentes reagem com a água para atingirem estados de menor energia, ocorrendo, por isso, libertação de energia na forma de calor. Esta libertação de calor e pelo facto de o material possuir certa consistência plástica, origina aumento de volume. Posteriormente, com o arrefecimento, ocorre retração [3].

As reações associadas à hidratação do cimento Portland envolvem a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados e hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 .

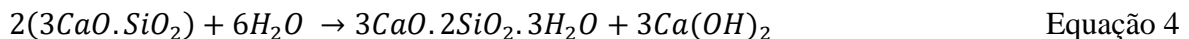
O aluminato tricálcico, C_3A , no seu estado puro, reage rapidamente com a água causando presa rápida. Esta reação é traduzida pela Equação 1. Por vezes é indispensável, para retardar/regular a presa, adicionar um sulfato (em quantidade inferior a 5 % de massa de cimento), sendo frequente a utilização de gesso (sulfato de cálcio bi-hidratado). O gesso irá reagir com os aluminatos originando um composto químico mineral, a etringite, $\text{C}_6\text{ASH}_{32}$ (sulfoaluminato de cálcio), sendo a reação traduzida na Equação 2. É necessário que a etringite se forme numa fase inicial (etringite primária), dentro de horas ou 1 dia, e esteja homogeneamente distribuída, para que a expansão volumétrica associada não origine fissuras [17], [6].



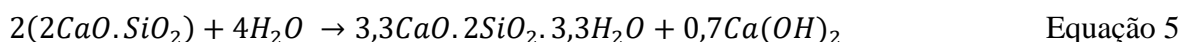
A hidratação do ferro aluminato tetracálcico, C_4AF , traduzida na Equação 3, ocorre no mesmo período de hidratação do C_3A . Os produtos finais de hidratação são aluminatos tricálcicos hidratados e uma fase amorfa ferrítica [6], [17].



O silicato tricálcico, C_3S , ao reagir com a água, liberta hidróxido de cálcio, tal como mostra a Equação 4. O produto de reação é usualmente referenciado como silicato de cálcio hidratado C-S-H [6], [17].



O silicato bicálcico, C_2S , ao reagir com a água forma, também, hidróxido de cálcio, tal como mostra a Equação 5.



É de notar que as velocidades de hidratação dos constituintes do cimento são diferentes, sendo superiores as das fases C_4AF e C_3A e mais lenta a da fase C_2S [17].

As quantidades relativas de cada produto de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo são apresentadas na Figura 2.

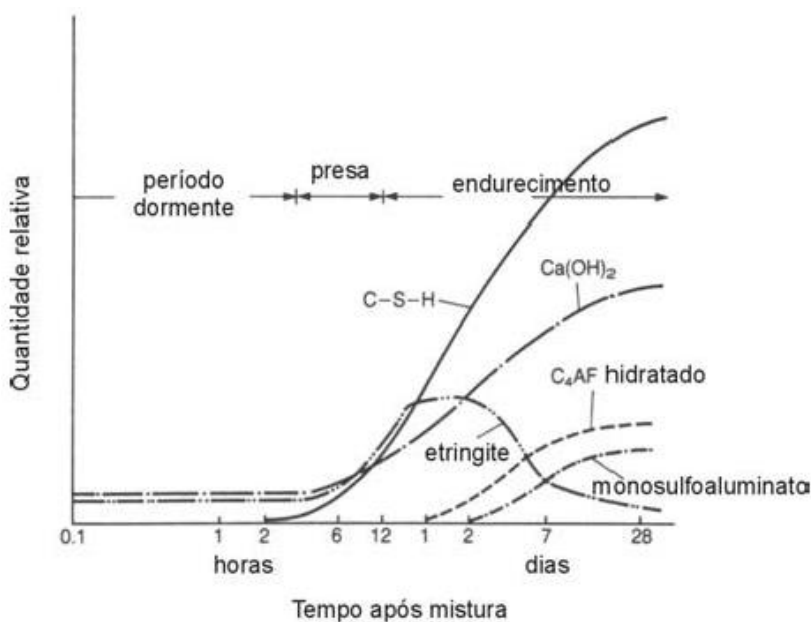


Figura 2 - Desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo, adaptado de [6].

A figura acima mostra que a etringite (primária) se deve formar totalmente até um dia após a mistura com a água e que, a partir deste período, o C-S-H e o hidróxido de cálcio são os produtos de hidratação do cimento Portland formados em maior quantidade relativa [6].

2.2.3 CALOR DE HIDRATAÇÃO

As reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas, consequentemente ocorre liberação de calor e aumento da temperatura. É possível observar e analisar esta variação de temperatura através de análises térmicas, como a análise térmica diferencial (ATD), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) ou a calorimetria de condução isotérmica. A Figura 3 apresenta uma curva típica do desenvolvimento de calor de hidratação do cimento Portland.

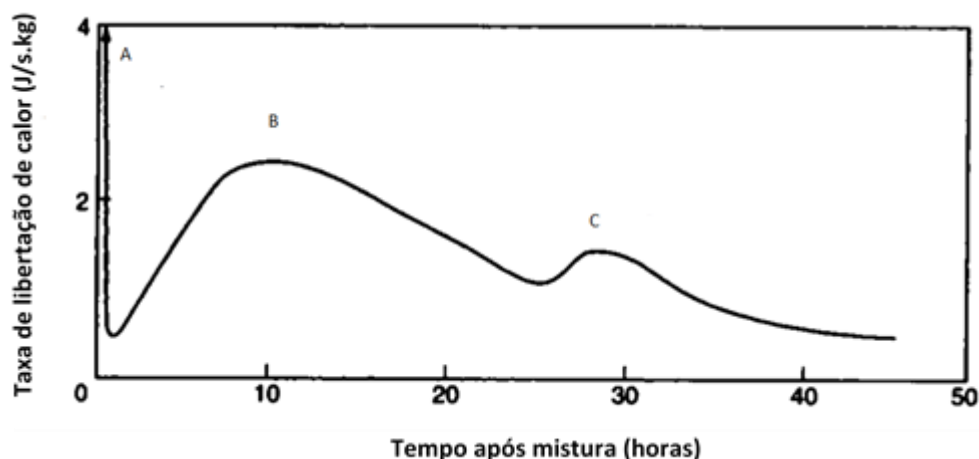


Figura 3 - Evolução do calor de hidratação do cimento Portland libertado ao longo do tempo, adaptado de [6].

Logo após a mistura da pasta com a água, ocorre um primeiro pico exotérmico (A) associado à hidratação do aluminato tricálcico, C_3A (Equação 1) e formação de etringite (Equação 2). De seguida, observa-se uma diminuição da taxa de libertação de calor, um período de dormência durante o qual, praticamente, não se verificam reações e a consistência da pasta se mantém constante. Este período dura entre 2 a 3 h e só depois ocorre o início da presa do cimento. Observa-se, a seguir, um novo pico exotérmico (B), associado à hidratação do silicato tricálcico, C_3S (Equação 4). Cerca de 10 h depois da adição da água, a taxa de libertação de calor atinge o seu valor máximo correspondendo ao final da presa. Após esta fase, a temperatura decresce gradualmente e verifica-se um último pico (C), ao fim de aproximadamente 30 h. Este pico corresponde a nova hidratação do aluminato tricálcico quando o gesso presente na mistura é totalmente consumido [19], [6].

2.2.4 LIMITAÇÕES DO CIMENTO PORTLAND

A produção de cimento exige uma elevada quantidade de energia, sendo necessário atingir temperaturas próximas de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, e tem associada a emissão de quantidades expressivas de dióxido de carbono. A produção global de cimento é responsável por cerca de 7% das emissões antropogénicas de CO_2 , sendo o processo de descarbonatação do calcário responsável por aproximadamente metade dessas emissões [2], [19], [20].

Estima-se que, com o aumento populacional e a crescente industrialização dos países em desenvolvimento, a produção de cimento aumente nos próximos anos e, por consequência, as emissões de CO₂ [21]. A Figura 4 ilustra as previsões.

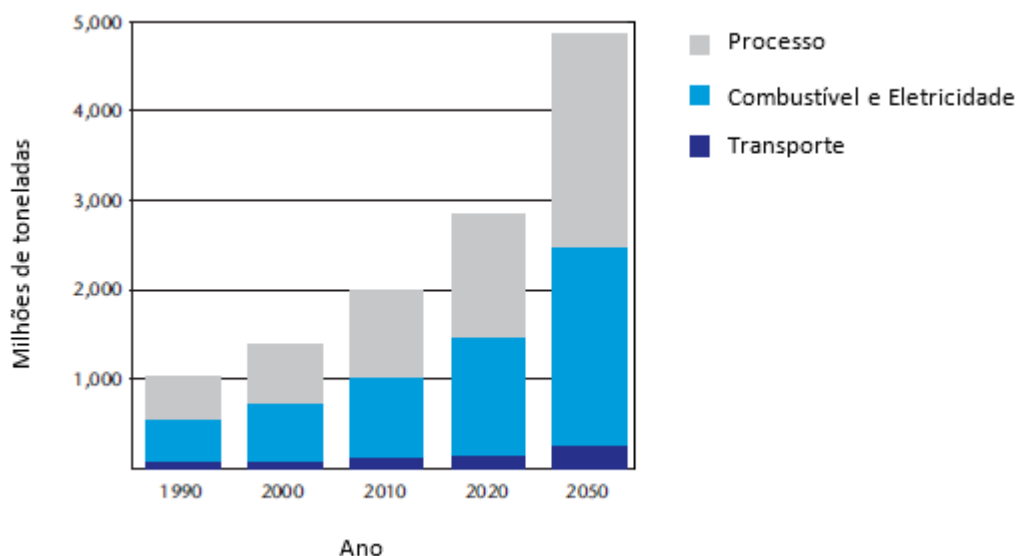


Figura 4 - Emissões de CO₂ provenientes da indústria de cimento, em milhões de toneladas, até 2050, adaptado de [21].

Uma das formas de melhorar a pegada ambiental do sector, ou seja, diminuir a quantidade de dióxido de carbono produzido, envolve a redução da quantidade de cimento nas formulações, usando, tanto quanto possível, subprodutos ou resíduos de outros sectores industriais, como escórias de alto-forno ou cinzas volantes [22]–[26].

2.3 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO

A escória granulada de alto-forno ou GGBS/GGBFS (*ground granulated blast furnace slag*) é um subproduto da indústria metalúrgica obtido pela fusão e arrefecimento da escória de ferro, que concentra impurezas removidas do banho fundido. Esta escória é obtida num alto-forno, que é inicialmente carregado apenas com carvão vegetal e é queimado para aquecer o revestimento refratário do alto-forno. Posteriormente, é colocada na parte superior uma mistura do minério de ferro (hematite, Fe₂O₃), calcário (CaCO₃) e carvão. Como mostra a Figura 5 é injetada, na parte inferior do alto-forno, uma corrente de

ar quente que é responsável pela combustão incompleta do carvão. O monóxido de carbono formado no passo anterior, irá reagir com o Fe_2O_3 originando óxido ferroso (FeO), juntamente com dióxido de carbono. Por último, o óxido ferroso reagirá com o monóxido de carbono, formando ferro metálico. Esta é uma das duas camadas formadas no alto-forno, constitui a camada mais densa e contém cerca de 2 a 5 % de carbono. Posteriormente, esta camada servirá para formar aço, liga metálica formada por aproximadamente 98,5 % de ferro, carbono, silício, enxofre e oxigénio. Por outro lado, a outra camada formada no alto-forno, menos densa, é chamada de escória de alto-forno. É formada quando o calcário se decompõe em CaO , CO_2 e impurezas (como sílica e alumina). Obtêm-se diferentes tipos de escória dependendo do método utilizado no arrefecimento. Nestes, incluem-se a escória arrefecida ao ar, escória expandida, escória peletizada e escória granulada de alto-forno. A escória arrefecida ao ar sofre arrefecimento lento em condições ambientais e, por isso, apresenta estrutura cristalina. A escória expandida é arrefecida pela adição de quantidades controladas de água, ar ou vapor, apresenta elevada porosidade e baixa densidade aparente. A escória peletizada é arrefecida e solidificada através de água e ar, sendo esferizada num equipamento giratório. Por último, a escória granulada de alto-forno é arrefecida e solidificada rapidamente com a adição de água, tornando-se acentuadamente amorfa [27].

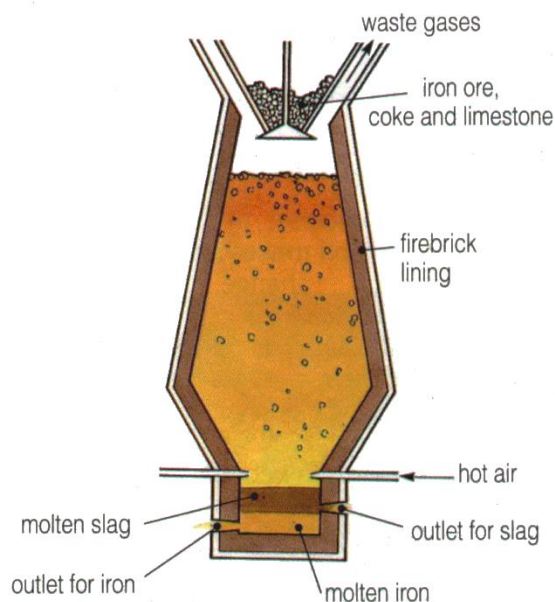


Figura 5 - Esquema de um alto-forno, adaptado de [28].

A escória de alto-forno é constituída por uma mistura de óxidos de cálcio, ferro, magnésio e alumínio, silicatos metálicos e metais na sua forma elementar [24]. A sua composição química varia com a matéria-prima e com o processo metalúrgico. A Tabela 2 mostra a composição química típica de uma escória de alto-forno [29]. O valor de perda ao rubro (*Loss on ignition, LOI*), neste exemplo é negativo, o que significa que a amostra ganhou peso durante a análise, devido a reações de oxidação.

Tabela 2 - Composição química típica da escória de alto-forno, em percentagem mássica, adaptado de [29].

Componentes	(%)	Componentes	(%)
CaO	42,7	TiO ₂	0,60
SiO ₂	34,1	K ₂ O	0,40
Al ₂ O ₃	11,5	Mn ₂ O ₃	0,40
MgO	7,90	Na ₂ O	0,20
SO ₃	2,30	LOI	- 0,90
Fe ₂ O ₃	0,90		

A reatividade (poder de reagir com outros compostos) de uma escória está diretamente relacionada com a sua estrutura, área superficial específica e composição química. Segundo alguns autores [29], [25], quanto maior o teor em Al₂O₃ e CaO e menor teor em SiO₂ maior será a reatividade da escória.

Devido ao rápido processo de arrefecimento da escória (arrefecimento com água), a estrutura do material solidificado é acentuadamente amorfa, o que confere reatividade ao material. Por sua vez, a existência de silicatos e aluminatos de cálcio garantem características hidráulicas ou cimentíceas, sendo, por isso, responsáveis pela potencial formação de etringite e C-S-H [29]. O uso destas escórias não traz apenas vantagens do ponto de vista ambiental e económico, também pode assegurar melhoria da resistência ao

ataque de sulfatos e menor calor de hidratação, quando substituem o cimento Portland [24], [29].

Estudos anteriores [25] comprovaram que o principal produto de hidratação formado quando a escória é misturada com cimento Portland e água, é essencialmente o mesmo quando se utiliza apenas cimento Portland, isto é, C-S-H.

Outros estudos [29], revelam que a adição de escória de alto-forno proporciona um aumento de fluidez da pasta e gera misturas mais coesivas, comparando com a utilização de cimento Portland, devido ao ajuste de distribuição granulométrica das partículas e ao caráter menos rugoso da sua superfície.

A razão mássica de $\frac{CaO}{SiO_2}$ define o caráter ácido ou básico da escória: acima de 1 a escória é considerada básica. Quanto mais básica for a escória, maior será a sua atividade hidráulica [25]. A quantidade de fase vítrea deverá ser superior a 95 % para garantir superior caráter hidráulico, o que pode ser obtido desde que se assegure um arrefecimento rápido, evitando cristalizações. Pelo contrário, as escórias arrefecidas lentamente cristalizam e tornam-se inertes [30].

Uma vez que as reações de hidratação das misturas utilizando escória são mais lentas e a presa é, em geral, retardada, comparativamente com o cimento Portland, em certas aplicações há a necessidade de ajustar a velocidade de hidratação com a adição de ativadores ou catalisadores. A ativação da escória consiste na aceleração do processo de dissolução das partículas, seguida pela precipitação dos produtos hidratados. A ativação da escória pode ser feita de forma mecânica, térmica ou química. A ativação mecânica envolve moagem para obter valores de área superficial específica elevados (superiores a 7000 cm²/g) [26]. A ativação térmica envolve tratamento térmico e arrefecimento brusco (*quenching* em água). A ativação química envolve a aceleração do processo de hidratação da escória através do aumento da velocidade de dissolução dos seus compostos, com o aumento do pH [31]. Exemplos de ativadores químicos do processo de endurecimento são: sulfatos de cálcio hidratados, hidróxido de cálcio e o próprio cimento Portland (geralmente em pequenas quantidades) [31], [32]. No entanto, não se encontra na literatura uma distinção clara da influência de cada ativador na cinética de hidratação e no desenvolvimento de resistências mecânicas.

2.4 LAMA DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

A anodização, ilustrada na Figura 6, é um processo de oxidação forçada com parâmetros eletroquímicos controlados, aplicado ao alumínio e às suas ligas. Tem como finalidade proteger o material contra a ação de agentes oxidantes externos e eliminar as irregularidades superficiais originadas durante o processo de conformação, criando, de forma acelerada e controlada, uma camada anódica (óxido de alumínio) homogénea. Esta camada confere ao material alta resistência à abrasão e à corrosão, ao mesmo tempo que acrescenta riqueza estética/decorativa [33].



Figura 6 - Tanques de anodização, adaptado de [33].

É necessário controlar as condições processuais para garantir a qualidade da camada anódica. Os parâmetros de ajuste são: a concentração de ácido sulfúrico e de alumínio dissolvido, a temperatura, a densidade de corrente, as condições de agitação, área do tanque, tempo e tensão aplicada [33].

O tratamento de águas residuais do processo de anodização causa a deposição de sólidos em suspensão e neutraliza o pH do efluente líquido gerado. Este ajuste é geralmente conseguido pela adição de NaOH ou cal e proporciona condições adequadas para a precipitação dos hidróxidos e sulfatos e posterior sedimentação e filtração. A lama obtida é filtroprensada mas o carácter coloidal das partículas e o seu grau de floculação impedem a remoção de quantidades expressivas de água. Por isso, os níveis de humidade são geralmente elevados (superiores a 80%) [34].

A lama possui alto teor de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e outros compostos como sulfato de alumínio, hidróxido de sódio ou de cálcio. Uma composição química típica da lama de anodização de alumínio é ilustrada na Tabela 3. De salientar que não foram observados valores de perda ao rubro à temperatura testada (1050 °C) [35]. Este resíduo é considerado não perigoso, mas as elevadas quantidades produzidas e a reduzida taxa de reutilização suscitam preocupações ambientais [35]. Apresenta características como: coloração esbranquiçada, ausência de odor, comportamento coloidal e tixotrópico, ausência de toxicidade, baixo peso específico e elevada percentagem de humidade [33].

Tabela 3 - Composição química típica da lama de anodização de alumínio, seca a 100 °C em 24 h, adaptada de [35].

Componentes	(%)	Componentes	(%)
Al_2O_3	73,6	P_2O_5	0,50
SO_3	20,5	MgO	0,20
SiO_2	1,90	K_2O	0,20
Na_2O	1,20	Cl^-	0,10
CaO	0,60	Outros	0,70
Fe_2O_3	0,50	LOI	-

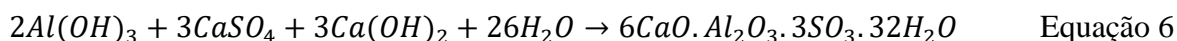
A lama é maioritariamente encaminhada para aterros sanitários [33] embora existam soluções de valorização do material previamente seco na fabricação de clínquer [34]–[37]. Os valores expressivos de produção destas lamas, tornam a sua deposição em aterros um processo dispendioso. Em Portugal os custos são de cerca de 40 € por tonelada para a deposição em aterro e de aproximadamente 15 € por tonelada para o transporte [38].

A reciclagem da lama de anodização de alumínio pode ter potencial, uma vez que após calcinação a 1100 °C, o material contém elevadas percentagens de alumina (89 a 97%

em massa), o que possibilita o seu uso em produtos cerâmicos de superior valor acrescentado, como refratários e pigmentos [34], [39]–[41].

Um estudo recente [37] sobre a influência dos eletrólitos na espumação e na estabilidade da espuma em suspensões de cimento, concluiu que a adição de 10 % (em massa) de lama de anodização de alumínio, promove as interações com os eletrólitos do cimento, originando a redução dos eletrólitos dissolvidos. A adição deste resíduo diminui significativamente a condutividade elétrica das suspensões de cimento. Os autores observaram que a concentração inicial de Ca, para suspensões com apenas cimento Portland, era cerca de 897 mg/L e que, ao adicionar 10 e 30 % em massa de resíduo de anodização, esta concentração diminuía significativamente para 384 e 183 mg/L, respetivamente. Para teores mais elevados de lama, há notória perda de trabalhabilidade da mistura.

Segundo a Equação 6, é quimicamente possível, adicionando sulfato de cálcio e cal hidratada à lama de anodização de alumínio, formar etringite.



Tendo em conta que a substituição parcial do cimento por escórias de alto-forno, numa argamassa-cola, necessita de um ativador químico, estuda-se, nesta dissertação de mestrado, a capacidade da lama de anodização de alumínio em catalisar a reação de hidratação e acelerar o processo de endurecimento de misturas com reduzido teor de cimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho, discriminando todas as matérias-primas e abreviações utilizadas, os procedimentos experimentais seguidos e uma breve explicação das técnicas e especificações dos equipamentos.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

As matérias-primas a seguir mencionadas foram fornecidas pela empresa Saint-Gobain Weber.

As escórias de alto-forno utilizadas neste trabalho foram: Ecocem e a Ecocem Plus, sendo a segunda de igual composição, mas com granulometria inferior. Ao longo do trabalho foi utilizada preferencialmente uma composição contendo 90 % de Ecocem e 10 % de Ecocem Plus, doravante denominada por escórias ECO. Salienta-se que esta composição foi selecionada com base em trabalhos anteriormente desenvolvidos pela empresa.

Foram testados quatro ativadores para as escórias de alto-forno: hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 (denominado por cal), cimento Portland branco 52,5 (cimento que permite obter melhores propriedades utilizando-se em pequenas quantidades) e dois sulfatos de cálcio (gesso hemihidratado e anidrite). Posteriormente foi avaliada, também como ativador, a adição de uma fonte externa de alumina, como o cimento de aluminato de cálcio (denominado por CAC), escória aluminosa proveniente de França (denominada por EF) e a lama de anodização de alumínio (fornecida pela Extrusal).

Numa formulação suplementar, foi utilizado um ligante hidrófobo, a resina EVA (7220E).

3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a determinação da composição mineralógica das matérias-primas recorreu-se à técnica de difração de raios X. Esta técnica é utilizada principalmente para a identificação de fases cristalinas existentes nos materiais. Para isso, o pó foi previamente seco durante 24 h em estufa ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), tendo sido ensaiado num equipamento *Rigaku Geigerflex D/Max-Series*, com varrimento de 5 a 80° (2θ), com um passo de $0,02^{\circ}$, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

3.1.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para a determinação da composição química das amostras utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X. Esta é uma análise que permite identificar e quantificar os elementos presentes numa amostra. Para isso, o pó foi previamente seco durante 24 h em estufa ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) e foi ensaiado num equipamento *Philips X'Pert PRO MPD* do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

3.1.4 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A área superficial específica das partículas influencia o seu grau de reatividade (velocidade de reação com outros compostos). Para a sua determinação foi utilizado o método BET. O pó foi previamente seco durante 24 h em estufa ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) e foi ensaiado num equipamento *Gemini Micromeritics* com desgaseificação em azoto, do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

3.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO

A lama de anodização de alumínio foi fornecida pela Extrusal, em forma de aglomerados (Figura 7) e apresentava cerca de 15 a 20 % de humidade. Por isso, antes da sua utilização, esta foi colocada numa estufa a 80 °C durante 24 h. e, posteriormente, foi moída num moinho de anéis *Retsch RS100*, Figura 7, durante cerca de 30 minutos a 700 rpm. Após esta etapa, o pó foi peneirado a 75 µm.



Figura 7 – Lama de anodização de alumínio na forma de aglomerados e moinho de anéis utilizado.

3.3 FORMULAÇÕES DE ARGAMASSAS-COLA

As escórias ECO e a base da argamassa-cola, fornecida pela Weber, foram preparadas em misturas de 3 kg e homogeneizadas num misturador em V, Figura 8, durante 6 minutos. Os ativadores testados foram adicionados separadamente.



Figura 8 - Misturadora utilizada para homogeneizar as argamassas.

A descrição da base de argamassa-cola, denominada base 001, apresenta-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição, em percentagem mássica, da base 001 fornecida pela Weber.

Componentes	Escórias		Cal hidratada	Cimento Portland
	Ecocem	Ecocem Plus	Ca(OH) ₂	OPC white, I, 52,5
Base 001 (%)	88,3	8,8	0,3	2,6

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA

Quando se adiciona água à pasta da argamassa esta tende a ganhar presa, ocorrendo perda de fluidez e de plasticidade. Isto acontece, em geral, ao fim de duas a quatro horas após a adição de água. Esta passagem do estado plástico ao sólido é contínua e, por isso, torna-se difícil a determinação exata do momento de presa.

Para a determinação do tempo de presa das argamassas-cola, segundo a norma NP EN 196-3, foi utilizado o método de *Vicat*. Pesaram-se 300 g de pó e foi utilizada uma razão água/sólidos de 0,45. A pasta foi vazada para o molde até perfazer o seu volume, retirando o excesso com uma espátula até obter uma superfície lisa. Este ensaio foi realizado num aparelho manual da marca *ELE International*, apresentado na Figura 9, do departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro. As medições foram feitas em intervalos de 10, 15 ou 30 minutos, consoante a evolução do endurecimento.



Figura 9 - A) Aparelho de Vicat utilizado, B) agulha de determinação de início de presa e C) agulha de determinação de fim de presa.

3.5 ANÁLISE TÉRMICA

Medir o calor de hidratação é fundamental para estudar e compreender o desenvolvimento da hidratação de pastas cimentícias. Uma forma simplificada e eficiente de se analisar a velocidade de hidratação é através da técnica de calorimetria de condução isotérmica. Nesta análise a amostra é isolada adiabaticamente juntamente com um sensor de fluxo de calor e são ambos mantidos a temperatura constante. É registado o sinal emitido pelo sensor de fluxo de calor em função do tempo. Por sua vez, o calor total gerado no processo é obtido pela integração do sinal de fluxo de calor ao longo do tempo. São obtidos gráficos de taxa de calor libertado em função do tempo que se pretende analisar [42].

Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina, no Brasil, no equipamento *TAM Air Isothermal Calorimeter*. Para isso, foram colocadas 10 g de amostra numa ampola de vidro hermeticamente fechada. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, 23° C, durante 96 h.

3.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO

Para a determinação da resistência mecânica à compressão, os provetes são comprimidos uniformemente por uma carga gradualmente crescente até à sua rutura. A resistência à compressão, R_C , expressa em MPa (N/mm²), é estimada pela aplicação da Equação 7, onde F_C é a carga máxima de rutura por compressão (N) e A a área onde a carga é aplicada em mm².

$$R_C = \frac{F_C}{A} \quad \text{Equação 7}$$

Para este ensaio, utilizaram-se moldes cilíndricos de poli (cloreto de vinilo) (PVC) com dimensões de aproximadamente 45 mm de altura e 22 mm de diâmetro. Estes moldes foram previamente isolados com fita-cola para evitar perdas de massa e alterações de humidade e de temperatura da pasta. A quantidade de água utilizada corresponde à razão de água/sólidos de 0,45. Após a preparação da pasta, esta foi vertida diretamente para dentro do molde, sendo este posteriormente tapado com fita-cola e colocado em caixas de esferovite, tal como mostra a Figura 10 – A. Foram preparados 5 provetes para cada composição e tempo de cura (1, 2, 3, 7 e 28 dias), perfazendo 650 g para os 25 provetes de cada composição. Após cada tempo de cura estipulado, os provetes foram desmoldados e as bases foram cortadas, através de uma máquina de corte, e polidas, se necessário, com lixas adequadas, ficando como mostra a Figura 10 – B.

Em argamassas-cola exige-se resistência à compressão de cerca de 3 MPa após 24 h e aproximadamente 5 MPa após 3 dias de cura (limites mínimos exigidos pela Weber).

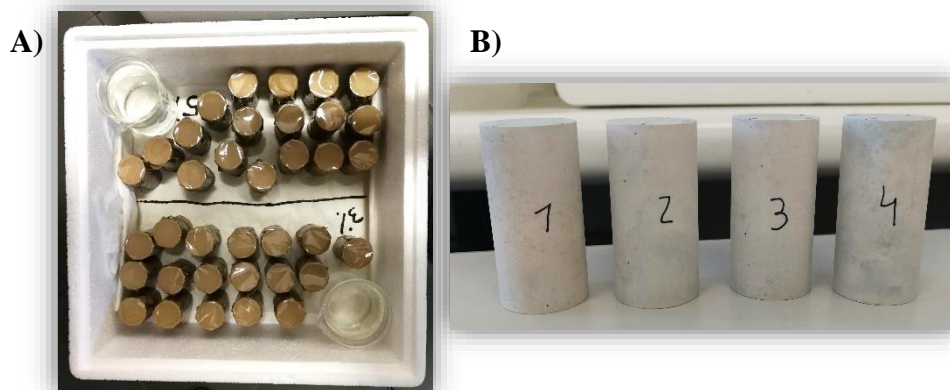


Figura 10 – A) Armazenamento dos provetes para os diferentes tempos de cura (1, 2, 3, 7 e 28 dias) e B) Provetes desmoldados e polidos.

Os testes de compressão foram realizados num equipamento da marca *Shimadzu* - *Autograph*, modelo AG-25 TA, Figura 11, com a célula de 250 kN e a uma velocidade de aplicação de carga de 1 mm/min.

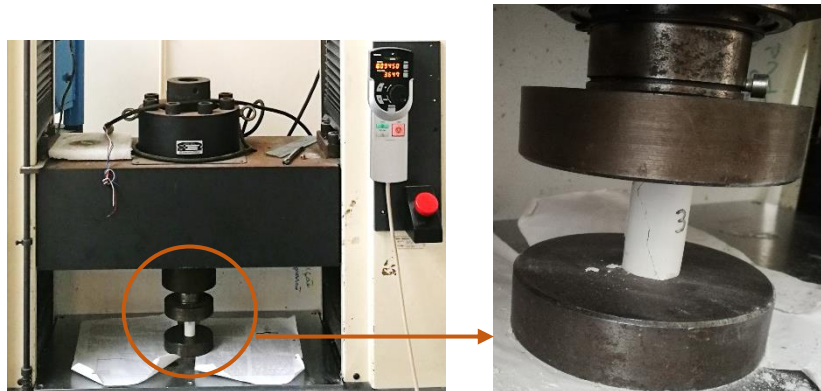


Figura 11 - Equipamento utilizado para determinar a resistência à compressão.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na Tabela 5 é apresentada a composição química das escórias de alto-forno utilizadas, Ecocem e Ecocem Plus, da lama de anodização de alumínio, do CAC e da EF. É possível observar que as escórias de alto-forno têm uma composição química bastante semelhante, são ricas em óxido de cálcio, sílica e alumina. A razão $\frac{CaO}{SiO_2}$ comprova o seu carácter básico (1,27 para a Ecocem e 1,30 para a Ecocem Plus). Comprova-se, também, que a lama de anodização de alumínio é rica em alumina e apresenta um valor de perda ao rubro bastante elevado, de 37,2 %, associado à decomposição de hidróxidos e sulfatos. O CAC contém 65% de alumina e 32 % de óxido de cálcio. A EF contém ~32 % de alumina, ~34% de óxido de cálcio e ~15 % de sílica.

Na Tabela 6 são apresentadas as propriedades físicas das escórias de alto-forno, utilizando o método de Blaine (retiradas de fichas técnicas dos materiais). Confirma-se que estas escórias são semelhantes em termos físicos, apresentando diferença na área superficial específica, sendo a da Ecocem Plus cerca de 1,7 vezes superior. Possui partículas mais finas, sendo expectável maior velocidade de hidratação.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de área superficial específica, utilizando o método BET, da lama de anodização de alumínio, do CAC e da EF. A lama de anodização apresenta maior área superficial específica (cerca de 80 vezes superior) quando comparado com o CAC.

Tabela 5 - Composição química (percentagem mássica) das escórias de alto-forno, Ecocem e Ecocem Plus, da lama de anodização, do CAC e da EF.

<i>Óxidos</i>	<i>Ecocem</i> (%)	<i>Ecocem Plus</i> (%)	<i>Lama</i> (%)	<i>CAC</i> (%)	<i>EF</i> (%)
<i>CaO</i>	44,5	43,3	0,24	32,1	34,4
<i>SiO₂</i>	35,0	33,4	0,60	0,69	15,4
<i>Al₂O₃</i>	9,85	11,1	49,6	65,0	32,3
<i>MgO</i>	6,56	7,20	0,32	0,39	9,63
<i>SO₃</i>	1,44	1,65	10,4	0,02	3,48
<i>TiO₂</i>	0,72	0,59	0,01	0,01	0,08
<i>Fe₂O₃</i>	0,44	0,64	0,12	0,17	3,15
<i>K₂O</i>	0,35	0,46	0,03	0,02	0,17
<i>MnO</i>	0,25	0,38	0,01	-	0,35
<i>Na₂O</i>	0,22	0,22	1,10	0,33	0,28
<i>P₂O₅</i>	0,01	0,01	0,18	0,01	0,35
<i>Cl</i>	-	0,01	0,11	0,01	0,02
<i>Sr</i>	0,05	0,09	-	-	-
<i>Zr</i>	0,03	0,03	-	-	0,01
<i>Ba</i>	0,06	0,08	-	-	0,02
<i>Ce</i>	0,01	0,01	-	-	-
<i>F</i>	-	-	0,10	-	-
<i>Co</i>	-	-	0,02	-	-
<i>Sn</i>	-	-	0,01	-	-
<i>V</i>	-	-	-	-	0,12
<i>Cr</i>	-	-	-	-	0,02
<i>Mo</i>	-	-	-	-	0,08
<i>LOI</i>	0,53	0,73	37,2	1,29	0,05
Total	99,98	99,95	99,99	99,98	99,94

Tabela 6 - Propriedades físicas das escórias Ecocem e Ecocem Plus.

	Ecocem	Ecocem Plus
Área superficial específica (cm ² /g)	4450	7500
Densidade real (g/cm ³)	2,9	2,9
Densidade aparente (g/cm ³)	0,8	0,8
Diâmetro médio indicativo, D ₅₀ (μm)	11	5

Tabela 7 - Área superficial específica da lama de anodização de alumínio, do CAC e da EF.

	Lama	EF	CAC
Área superficial específica (cm ² /g)	498400	126300	6200

A Figura 12 apresenta o espectro de difração de raios X do cimento de aluminato de cálcio (CAC).

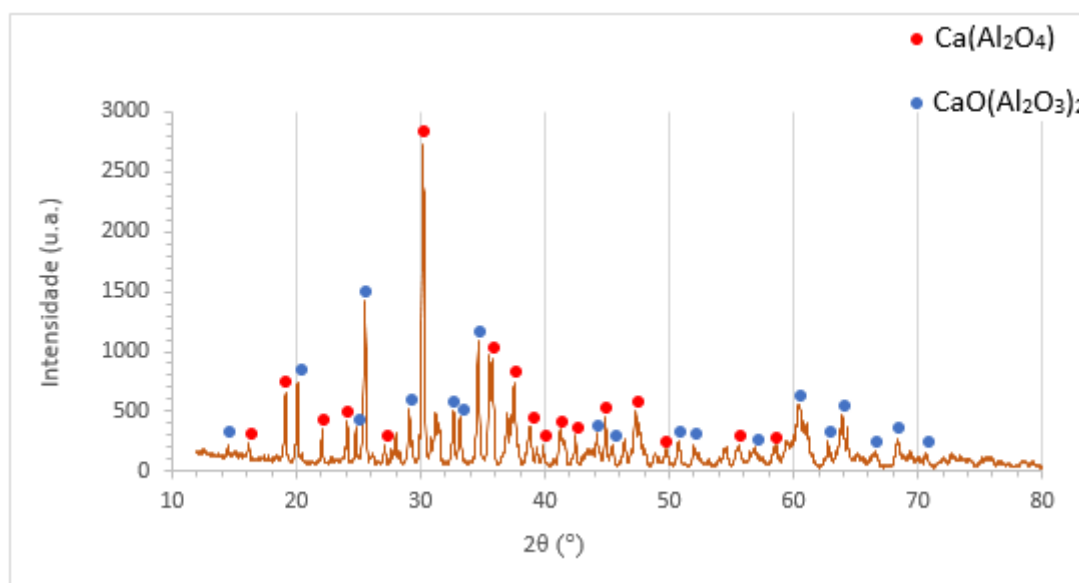


Figura 12 - Espectro de difração de raios X do cimento de aluminato de cálcio.

O espectro apresenta picos bem definidos e de elevada intensidade, uma vez que se trata de um material cristalino. Verifica-se a presença de duas fases, CA ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)$) e CA_2 ($\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$).

4.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS ATIVADORES

A amostra constituída por escórias ECO (sem ativadores) apenas desenvolve resistência mecânica após 28 dias de cura (3,8 MPa), o que comprova a necessidade da adição de ativadores. Por isso, foram escolhidos os seguintes ativadores: cal, cimento Portland e dois sulfatos de cálcio (gesso hemihidratado e anidrite). A ativação foi medida através da determinação do tempo de presa das composições, da resistência à compressão para diferentes tempos de cura e do fluxo de calor libertado durante 96 h. De salientar que é necessário que o início de presa não ocorra demasiado cedo, para garantir a trabalhabilidade desejada e permitir a aplicação do material. Ao mesmo tempo, exige-se que o fim de presa não seja excessivamente longo, possibilitando a rápida aplicação do material cerâmico e a continuação dos trabalhos em obra.

Na Tabela 8 e na Tabela 9 apresentam-se os valores de início e fim de presa para as misturas de escórias ECO contendo diferentes teores nos potenciais ativadores: cal (1, 3 e 5 %), cimento Portland (1, 3 e 5 %) e dois sulfatos de cálcio (5, 10 e 15 %). Nestas formulações pretendeu-se minimizar os teores de cal e de cimento. A cal e o cimento Portland fornecem um meio alcalino para a ativação das escórias, não sendo, por isso, necessária a utilização de percentagens elevadas, uma vez que a solubilidade dos iões Ca^{2+} é limitada. Já a adição de sulfato de cálcio visa a formação de etringite, contribuindo para o aumento da resistência mecânica, compensando a baixa reatividade das escórias. Por isso, faz sentido o uso de maiores percentagens destes ativadores com o objetivo de formar maiores quantidades de etringite.

Tabela 8 - Tempos de início e fim de presa das misturas com escórias ECO contendo diferentes percentagens de cal e cimento Portland.

<i>Ativador</i>	<i>Cal</i>			<i>Cimento</i>		
<i>Quantidade (%)</i>	1	3	5	1	3	5
<i>Início de presa (hh:mm)</i>	08:10	07:20	06:15	07:00	05:30	04:30
<i>Fim de presa (hh:mm)</i>	17:20	16:55	11:30	22:00	20:00	18:00

Tabela 9 – Tempos de início e fim de presa das misturas com escórias ECO contendo diferentes percentagens de sulfatos de cálcio (gesso e anidrite).

<i>Ativador</i>	<i>Gesso</i>			<i>Anidrite</i>		
<i>Quantidade (%)</i>	5	10	15	5	10	15
<i>Início de presa (hh:mm)</i>	00:30	00:10	00:05	49:00	45:25	33:30
<i>Fim de presa (hh:mm)</i>	55:00	01:30	00:35	>72:00	66:25	46:15

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que apesar da diminuição do tempo de presa (inicial e final) verificada com o aumento da percentagem de incorporação de cal ou de cimento Portland, as diferenças são pouco significativas e, por isso, considerou-se que o uso de maiores percentagens era desnecessário. Por outro lado, a utilização de sulfatos de cálcio causa efeitos distintos: a utilização de anidrite contribui menos para a ativação das escórias ECO, ao contrário do gesso hemihidratado.

Na Figura 13 apresentam-se os valores das resistências à compressão das escórias ECO contendo diferentes concentrações de ativadores e com diferentes tempos de cura (1, 2, 3, 7 e 28 dias).

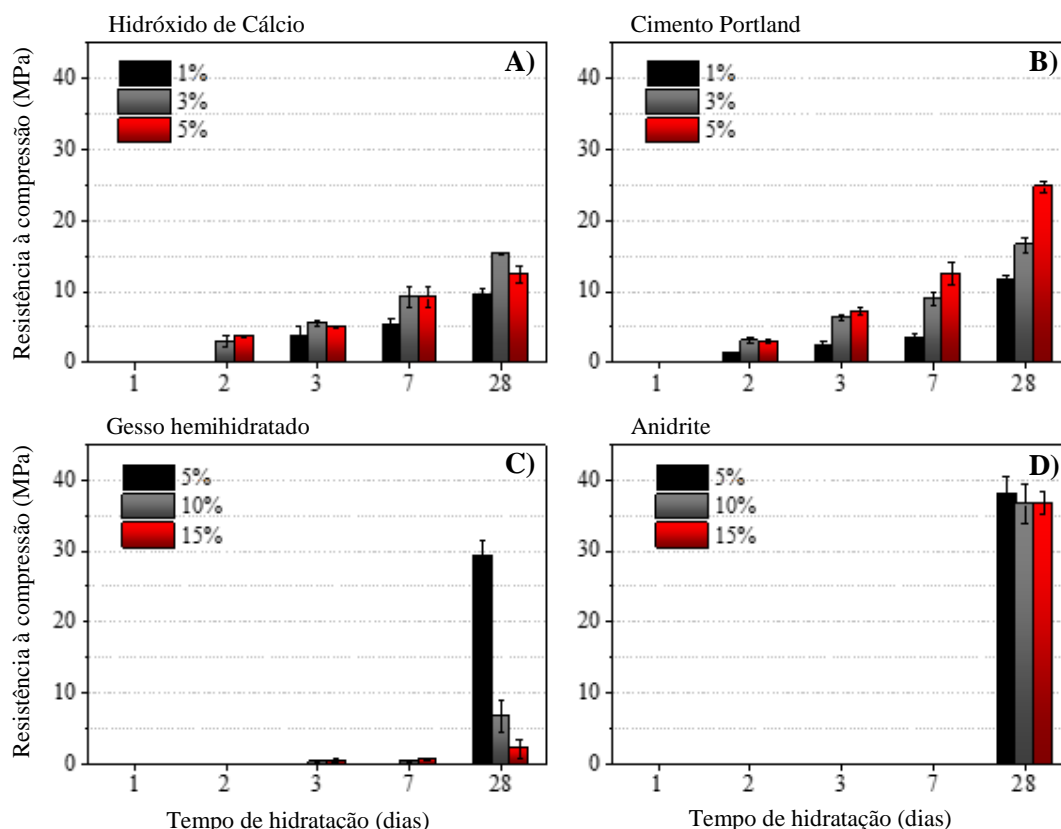


Figura 13 - Resistências à compressão das escórias ECO com diferentes percentagens de ativadores: A) cal, B) cimento Portland, C) gesso e D) anidrite, para os diferentes tempos de cura.

Não foi possível medir a resistência à compressão no final do 1º dia de cura em nenhuma das composições estudadas, o que se afasta de um dos objetivos exigidos, nomeadamente a obtenção de resistências à compressão de cerca de 3 MPa após 24 h. Contudo, a partir do segundo dia de cura, as adições de cal e cimento induziram a ativação das escórias, revelando resistências crescentes (Figura 13 – A e Figura 13 – B). A adição de teores acima de 3 % destes componentes gerou resultados distintos após o 3º dia de cura: a adição de 3 % de cal garante valores de 5,5 MPa enquanto que com a adição de 5 % a resistência baixa para 4,9 MPa; para o caso da adição de 3 e 5 % de cimento Portland atingiram-se valores de 6,3 MPa e 7,2 MPa, respetivamente, ou seja, verifica-se um ganho

de ~14 % quando se incrementa a percentagem de cimento de 3 para 5 %. De qualquer das formas, as composições contendo cal ou cimento garantem o valor mínimo exigido para 3 dias de cura (~5 MPa).

A adição de 5 % de gesso hemihidratado ou anidrite não garante ganho de resistência nos primeiros dias de cura. Contudo, ao fim de 28 dias de cura atingem-se valores de resistência à compressão elevados, 29,4 e 38,3 MPa respetivamente. Não existe informação na literatura que explique as diferenças/comparação direta nos mecanismos de reação entre o gesso e a anidrite em formulações à base de escória de alto-forno. Sugere-se, como trabalho futuro, a realização de estudos adicionais de forma a perceber as diferenças entre o comportamento dos dois materiais.

O aumento do teor de gesso (para 15 %) causa acentuado decréscimo da resistência (de 29,4 para 2,2 MPa). Como é possível visualizar a olho nu (Figura 14) o gesso não reagiu completamente, criando uma camada superficial frágil e pouco consistente. Pelo contrário, o aumento do teor de anidrite não afetou de forma tão significativa a resistência à compressão, verificando-se ainda assim uma diminuição de resistência, de 38,3 (5 % de anidrite) para 35,8 MPa (15 % de anidrite).

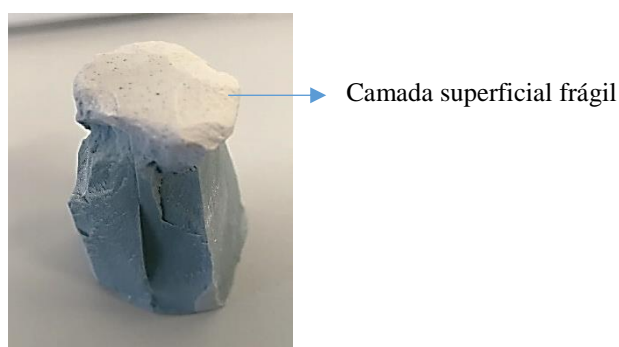


Figura 14 - Provete de escória ECO contendo 15 % de gesso com 28 dias de cura, após ensaio de resistência à compressão.

O ambiente alcalino, proporcionado pela cal, e a hidratação do cimento acentuam a reatividade das escórias, aumentando a taxa de dissolução de Si, Al e Ca. Estes iões reagem com o sulfato de cálcio para formar etringite (reação rápida) e fases C-S-H (formadas posteriormente). Segundo a literatura [29], [43], a etringite formada inicialmente contribui para o desenvolvimento precoce da resistência à compressão. Uma vez que

apenas o hidróxido de cálcio e o cimento Portland apresentaram valores mensuráveis de resistência à compressão nos primeiros dias de cura (Figura 13), tentou-se ajustar o teor destes componentes. Na Figura 15 apresenta-se a evolução da resistência à compressão referente a formulações com escórias ECO contendo conjuntamente diferentes percentagens de hidróxido de cálcio (0,5 e 1 %) e de cimento Portland (1 e 3 %) para diferentes tempos de cura. Maiores quantidades de hidróxido de cálcio não seriam benéficas, uma vez que o excesso irá precipitar. Contrariamente, o cimento garante alcalinidade e contribui para a evolução da quantidade de C-S-H.

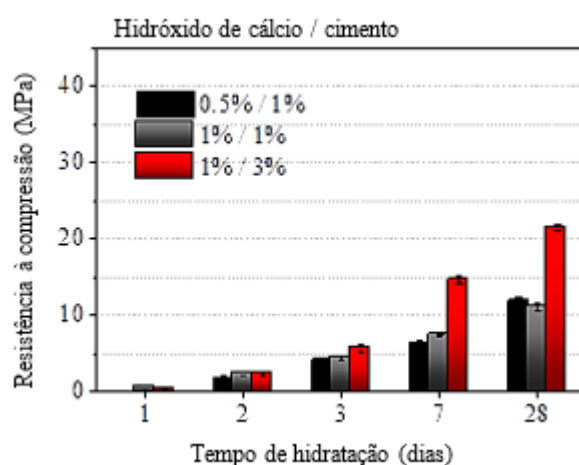


Figura 15 - Evolução da resistência à compressão das escórias ECO com o tempo de cura, contendo diferentes percentagens de hidróxido de cálcio (0,5 e 1 %) e cimento Portland (1 e 3 %).

A mistura contendo 0,5 % de hidróxido de cálcio e 1 % de cimento Portland não desenvolve resistência mensurável no primeiro dia de cura. No entanto, formulações com teores superiores destes aditivos já endurecem nas primeiras 24 h (0,51 MPa para a amostra com 1 % de cimento e 1 % de cal e 0,39 MPa para a amostra com 3 % de cimento e 1 % de cal), ainda assim não indo ao encontro da resistência mecânica pretendida após 24 h de cura. Comparando as formulações contendo 0,5 ou 1 % de hidróxido de cálcio, não se observam diferenças significativas, independentemente do tempo de cura.

Nas composições contendo 1 % de hidróxido de cálcio, a influência do aumento do teor de cimento Portland (3 %) é apenas sentida a partir do sétimo dia de cura (7,4 MPa para a amostra contendo 1 % de cimento e 14,6 MPa para a amostra contendo 3 % de

cimento). Os valores obtidos para três dias de cura (4,4 e 5,6 MPa para 1 e 3 % de cimento, respectivamente) não diferem significativamente, o que possibilita a utilização de menores teores de cimento.

Na formulação contendo 1 % de hidróxido de cálcio e 1 % de cimento Portland adicionou-se sulfato de cálcio, na tentativa de promover a formação de etringite. A Tabela 10 mostra os valores de início e fim de presa da formulação com escórias ECO contendo 1 % de cimento e 1 % de cal e das formulações com escórias ECO contendo 1 % de cimento, 1 % de cal e 5 % de ambos os sulfatos de cálcio (gesso e anidrite). Apesar da adição de anidrite não ter gerado valores aceitáveis para o início e fim de presa (ver Tabela 9), optou-se por continuar a avaliar o seu impacto nas formulações com cimento e cal, devido à elevada resistência à compressão do material após 28 dias de cura (ver Figura 13).

Tabela 10 - Tempos de início e fim de presa da mistura com escórias ECO contendo 1 % de cimento e 1 % de cal e das misturas com escórias ECO contendo 1 % de cimento, 1 % de cal e 5 % de sulfato de cálcio (gesso e anidrite).

<i>Composição</i>	<i>Início de presa (hh:mm)</i>	<i>Fim de presa (hh:mm)</i>
<i>98 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal</i>	05:50	16:10
<i>93 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % gesso</i>	00:15	07:30
<i>93 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % anidrite</i>	10:20	23:20

Quando se adiciona 1 % de cimento e 1 % de cal, o tempo aberto (intervalo entre o início e o fim de presa) diminui de 15 h (ver Tabela 8), no caso da formulação com apenas 1% de cimento, para 10 h e 20 min. No caso da formulação com apenas 1 % de cal (Tabela 8), o tempo aberto foi de 9 h e 10 min, o que significa uma redução de 1 h e 10 min comparativamente com a composição com cal e cimento.

A partir da Tabela 10, nota-se que a adição de 5 % de gesso ao cimento e à cal, diminuiu significativamente o tempo aberto, passando de 10 h e 20 min para 7 h e 15 min.

A adição de anidrite tem um efeito semelhante, no qual o tempo aberto diminuiu de tempos superiores a 72 h (Tabela 9) para 13 h, apesar de ficar aquém quando comparada com o gesso. Sugere-se, como trabalho futuro, a realização de estudos que esclareçam as diferenças entre os dois sulfatos.

Na Figura 16 apresentam-se os valores de resistência à compressão de formulações contendo 1 % de hidróxido de cálcio, 1 % de cimento Portland e 5 % de sulfato de cálcio (gesso e anidrite). Inclui os valores de resistência à compressão para a formulação sem sulfato de cálcio.

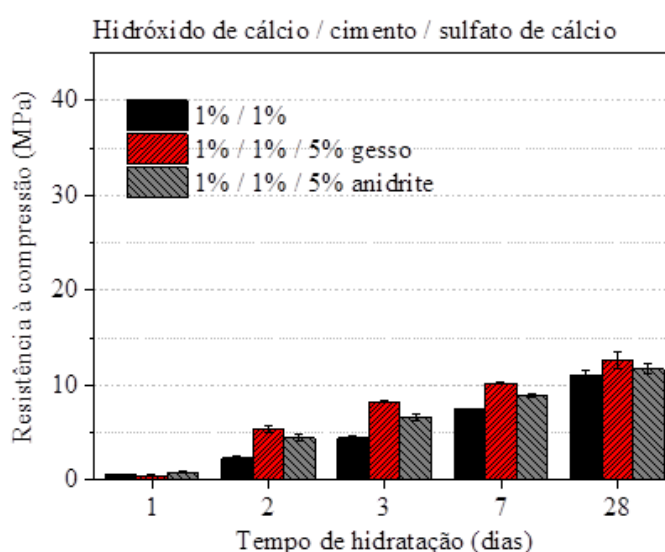


Figura 16 - Evolução da resistência à compressão das escórias ECO com o tempo de cura, contendo 1 % de cal com 1 % de cimento Portland e 5 % de gesso e anidrite. Inclui os valores da formulação sem sulfatos de cálcio.

A partir da figura acima, observa-se que até ao terceiro dia de cura, o gesso assegura um ligeiro aumento da resistência em relação à anidrite (8,2 e 6,6 MPa, respetivamente), em misturas com 1 % de hidróxido de cálcio e 1 % de cimento Portland. As duas formulações garantem os valores mínimos exigidos até 3 dias de cura (5 MPa). Esse ligeiro ganho mantém-se até aos 28 dias (12,7 MPa com gesso e 11,7 MPa com anidrite).

A adição de gesso ou anidrite à mistura contendo 1 % de hidróxido de cálcio e 1 % de cimento Portland permitiu um maior endurecimento da pasta nos primeiros dias de cura, com ganhos de 3,8 MPa, no caso do gesso e de 2,2 MPa com anidrite, ao fim de 3 dias de cura.

A Figura 17 mostra as curvas de calorimetria de condução isotérmica de três amostras: escórias ECO, escórias ECO contendo 1 % de cal e 1 % de cimento e escórias ECO com 1 % de cal, 1 % de cimento e 5 % de gesso.

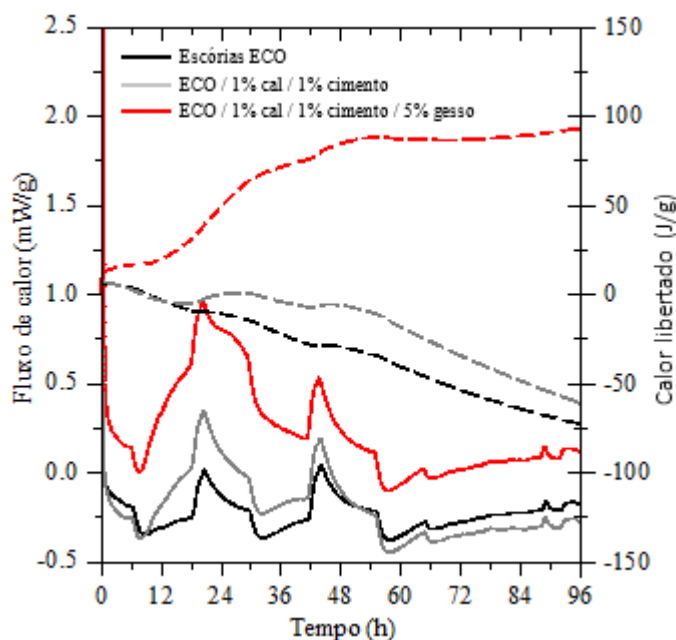


Figura 17 - Fluxo de calor (linhas a cheio) e calor libertado (linhas a tracejado), em função do tempo, de três misturas contendo: escórias ECO pura, escórias ECO contendo 1 % de cal e 1 % de cimento e escórias ECO contendo 1 % de cal, 1 % de cimento e 5 % de gesso.

Observa-se que na amostra de escórias ECO e na amostra contendo 1 % de cal e 1 % de cimento, ocorreu um decréscimo de calor libertado e, por isso, os picos de fluxo de calor apresentam valores negativos. Isto significa que ocorreram fenómenos endotérmicos, possivelmente associados à secagem da água que não foi consumida pela escória (pouco reativa) na formação de compostos hidratados. Esta análise vem confirmar a reduzida reatividade das misturas. Pelo contrário, com a adição de gesso hemihidratado, ocorreu libertação de calor durante o processo de hidratação, devido à sua forte reação exotérmica com a água, apresentando valores de cerca de 100 J/g após 54 h, que se mantêm até 96 h de cura.

Através da Figura 17, observando as curvas de fluxo de calor, constata-se que as três amostras estudadas apresentam o mesmo comportamento, apresentando picos de fluxo de calor nos mesmos intervalos de tempo. Observa-se, no entanto, um aumento na taxa de

fluxo de calor nas amostras com ativadores, o que sugere aumento de reatividade. Observa-se um primeiro pico exotérmico correspondente ao instante em que ocorre o contacto da água com a mistura. De seguida, dá-se uma diminuição no fluxo de calor, correspondente ao início do período de indução, onde a taxa de hidratação é muito baixa, até cerca de 9 h para as três amostras. Segue-se um período de aceleração, aproximadamente 21 h após a adição de água. Este poderá corresponder ao tempo de formação de CH, C-S-H e etringite primária. Para a mistura contendo gesso hemihidratado, este pico atinge valores de fluxo de calor de 1 mW/g, já na amostra contendo 1 % de cal e 1 % de cimento os valores são próximos de 0,38 mW/g. Por fim, ocorre nova desaceleração gradual da taxa de calor libertada, acompanhada de um novo pico exotérmico de menor intensidade a cerca de 42 h após a adição de água, observado para as três amostras (0,5 mW/g para a amostra contendo gesso e 0,25 mW/g para a amostra com 1 % de cal e 1 % de cimento).

Testou-se ainda uma formulação típica de argamassa-cola adicionando 3 % de um ligante hidrófobo (resina) às escórias ECO com 1 % de cimento e 1 % de cal, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da pasta. A Tabela 11 mostra os valores de resistência mecânica desta mistura e da formulação base sem resina.

Tabela 11 - Valores de resistência mecânica à compressão para diferentes tempos de cura, da formulação base sem resina e da amostra com 3 % de resina.

<i>Composição</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>				
	1 Dia (Desvio Padrão)	2 Dias (Desvio Padrão)	3 Dias (Desvio Padrão)	7 Dias (Desvio Padrão)	28 Dias (Desvio Padrão)
<i>98 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal</i>	0,51 (0,18)	2,31 (0,27)	4,41 (0,24)	7,41 (0,14)	11,00 (0,55)
<i>95 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 3 % resina</i>	-	1,66 (0,14)	4,10 (0,17)	8,19 (0,13)	12,27 (0,23)

Comparando os resultados acima, observa-se que a resina apenas incrementou a resistência mecânica à compressão da mistura após 7 dias de cura e ainda assim de forma ligeira.

4.3 ADIÇÃO DE UMA FONTE EXTERNA DE ALUMINA

A reatividade das escórias resulta da sua composição química e do tipo de estrutura. Teores superiores em Al_2O_3 e CaO associados a uma estrutura amorfa são características que potenciam maior reatividade. Segundo a literatura [29], o teor ótimo em Al_2O_3 oscila entre 13 a 15 %. As escórias ECO aqui utilizadas não são tão ricas em alumina (ver Tabela 5), pelo que foram adicionados componentes ricos naquele óxido: lama de anodização de alumínio, EF e CAC.

A Tabela 12 mostra os tempos de início e fim de presa para formulações com escórias ECO contendo 1 % de cimento, 1 % de cal, 5 % de gesso e 5 % da fonte externa de alumina. Esta composição foi selecionada com base nos resultados obtidos na secção anterior, por ser aquela que apresentou maior ganho de resistência com o tempo de cura e menor tempo aberto. É também apresentada, na mesma tabela, os valores de início e fim de presa da composição sem fonte de alumina.

Tabela 12 - Tempos de início e fim de presa da mistura com escórias ECO contendo 1 % de cimento, 1 % de cal, 5 % de gesso e 5 % de uma fonte externa de alumina: lama de anodização de alumínio, CAC e EF. Inclui os valores da formulação sem fonte de alumina.

<i>Composição</i>	<i>Início de presa (hh:mm)</i>	<i>Fim de presa (hh:mm)</i>
93 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % gesso	00:15	07:30
88 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % gesso + 5 % lama	00:15	40:35
88 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % gesso + 5 % CAC	00:10	11:10
88 % Escórias ECO + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % gesso + 5 % EF	00:15	07:40

Comparando os resultados de tempo de presa da composição sem fonte de alumina (tempo aberto de 7 h e 15 min) com os resultados utilizando as diferentes fontes de alumina, constata-se que a adição de uma fonte externa de alumina não acelera o endurecimento, bem pelo contrário no caso da adição da lama de anodização (40 h e 20 min). Não parece haver ativação das escórias ECO.

A Figura 18 mostra a evolução da resistência à compressão das misturas de escórias ECO contendo 1 % de cal, 1 % de cimento Portland, 5 % de gesso e 5 % da fonte externa de alumina. São, novamente, apresentados os resultados de resistência da composição sem fonte de alumina.

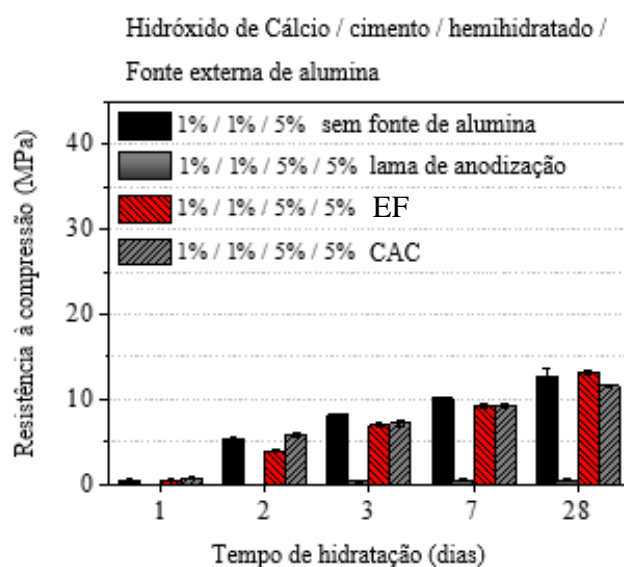


Figura 18 - Evolução da resistência à compressão das escórias ECO com 1 % de cal, 1 % de cimento Portland, 5 % de gesso e 5 % de uma fonte externa de alumina: lama, EF e CAC. Inclui os valores da formulação sem fonte de alumina.

Tal como indicava a evolução dos tempos de presa, a adição de uma fonte de alumina não promoveu ganhos de resistência mecânica. Esta observação contraria as expectativas defendidas por outros autores [29], [22], [44]. A principal justificação poderá estar ligada ao número de coordenação do alumínio (6), ou seja, o número de átomos vizinhos em contacto com esse átomo. A geometria octaédrica confere estabilidade ao material e, consequentemente, pouca reatividade. Outra justificação possível poderá estar ligada à elevada percentagem de hidróxidos e sulfatos na composição da lama, que dificulta as reações de hidratação.

4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DAS ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO

Nesta secção são comparadas as duas escórias de alto-forno, a Ecocem e a Ecocem Plus (de granulometria mais fina, ver Tabela 6), com o objetivo de verificar a influência da granulometria no tempo de presa, na resistência à compressão ao longo do tempo de cura e no fluxo de calor libertado até de 96 h. A Tabela 13 mostra os valores de tempo de início e fim de presa da mistura com Ecocem Plus contendo 1 % de cimento e 1 % de cal, e da mistura contendo Ecocem Plus, 1 % de cimento, 1 % de cal e 5 % de gesso.

Tabela 13 – Tempos de início e fim de presa da mistura com Ecocem Plus contendo 1 % de cimento e 1 % de cal e da mistura com Ecocem Plus contendo 1 % de cimento, 1 % de cal e 5 % de gesso.

<i>Composição</i>	<i>Início de presa (hh:mm)</i>	<i>Fim de presa (hh:mm)</i>
<i>98 % Ecocem Plus + 1 % cimento + 1 % cal</i>	02:28	06:03
<i>93 % Ecocem Plus + 1 % cimento + 1 % cal + 5 % gesso</i>	00:10	05:05

Comparando a Tabela 13 com a Tabela 10 (referente às escórias ECO), observa-se uma diminuição significativa do tempo aberto com o uso da escória de alto-forno Ecocem Plus. No caso da formulação com 1 % de cimento e 1 % de cal, as escórias ECO obtiveram um tempo aberto de 10 h e 20 min e a escória Ecocem Plus obteve 3 h 35 min. Para a formulação com 5 % de gesso, as escórias ECO obtiveram um tempo aberto de 7 h e 15 min, já a escória Ecocem Plus obteve 4 h e 55 min. Estes resultados vão ao encontro do esperado uma vez que a superior finura granulométrica acelera as reações de endurecimento.

A Figura 19 compara a resistência mecânica de diferentes misturas contendo escórias ECO e Ecocem Plus.

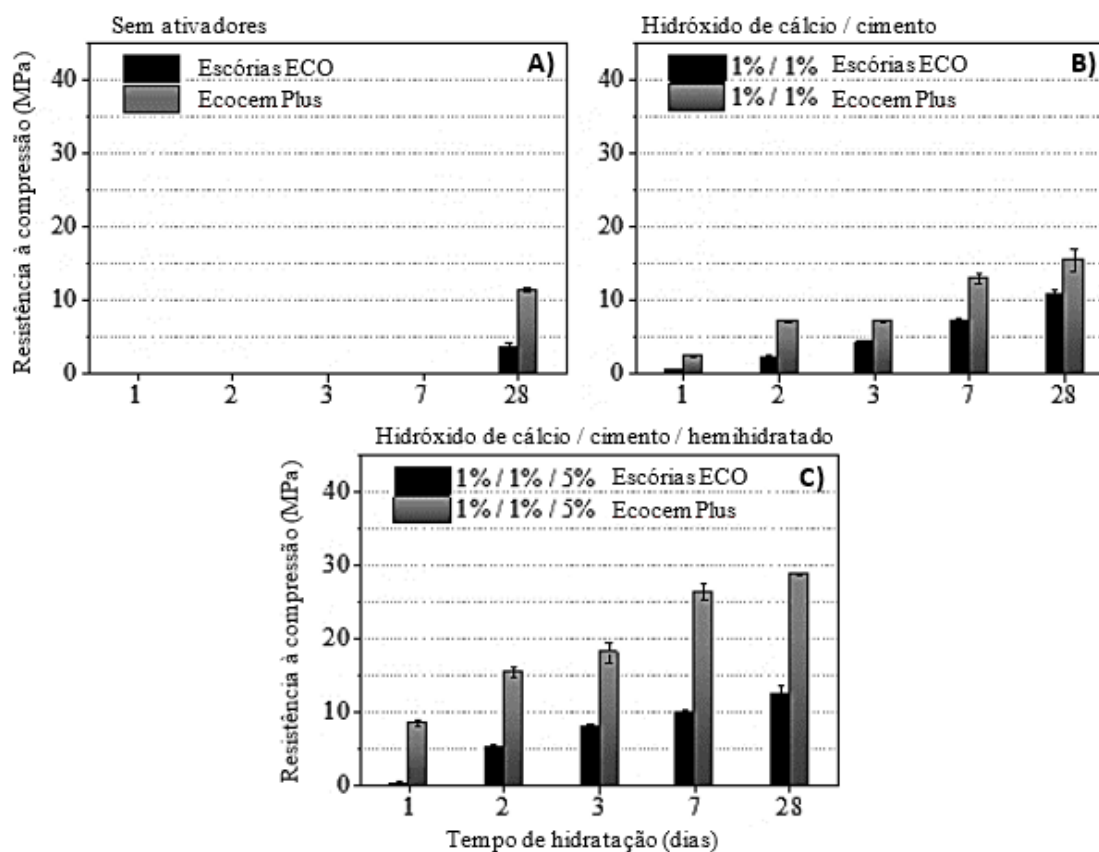


Figura 19 - Resistências à compressão de: A) 100 % escórias ECO e 100 % Ecocem Plus; B) 1 % hidróxido de cálcio com 1 % de cimento Portland para escórias ECO e Ecocem Plus e C) 1 % hidróxido de cálcio com 1 % de cimento Portland e 5 % de gesso hemihidratado para escórias ECO e Ecocem Plus.

Sem aditivos, as escórias apenas desenvolvem resistência mecânica mensurável ao fim de 28 dias de cura (Figura 19 – A). O uso de material mais fino incrementa a reatividade e, conseqüentemente, o grau de endurecimento. Por isso, a resistência das amostras preparadas com Ecocem Plus é sempre superior à das composições contendo Ecocem, independentemente do tempo de cura. No entanto, é importante referir que a trabalhabilidade da pasta é negativamente afetada e é de prever um aumento dos custos de produção destas composições devido ao acréscimo de preço associado à etapa de moagem das escórias.

A Figura 20 mostra a análise calorimétrica de diferentes misturas contendo a escória Ecocem Plus e os diferentes ativadores.

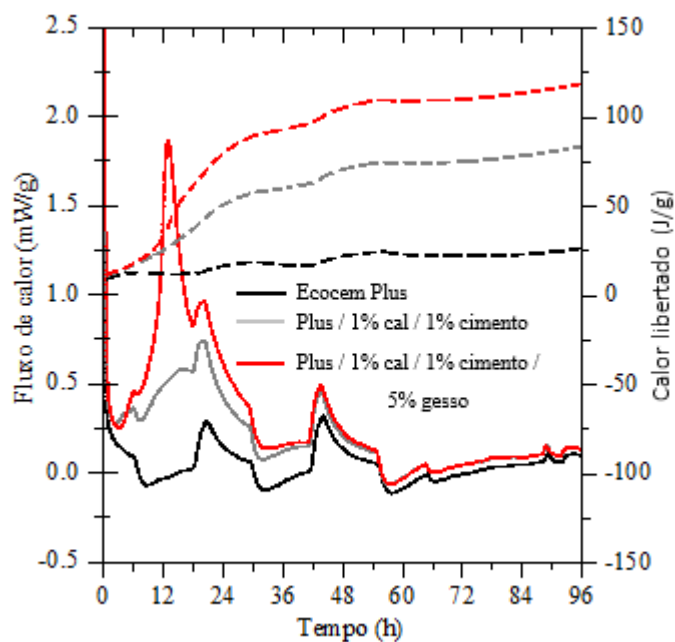


Figura 20 - Fluxo de calor (linhas a cheio) e calor libertado (linhas a tracejado), em função do tempo, de três misturas contendo: Ecocem Plus pura, Ecocem Plus contendo 1 % de cal e 1 % de cimento e Ecocem Plus contendo 1 % de cal, 1 % de cimento e 5 % de gesso.

As três amostras contendo Ecocem Plus, libertam mais calor que as correspondentes preparadas com escórias ECO: cerca de 125 J/g com gesso, cerca de 88 J/g com 1 % de cal e 1 % de cimento e aproximadamente 25 J/g sem aditivos.

Observa-se que o uso de ativadores acoplado à utilização da escória com maior área superficial específica, incrementa a taxa de fluxo de calor, indicando aumento da reatividade das escórias [45]. Os picos apresentados referentes à taxa de fluxo de calor têm origem nas reações já anteriormente descritas na Figura 17.

4.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA BASE 001

A Tabela 14 mostra os valores dos tempos de início e fim de presa de composições contendo 90 % da formulação de base 001 (B) (ver composição na Tabela 4) e diferentes teores em lama de anodização de alumínio (L), gesso (G) e cal (C). Partiu-se de uma relação mássica de sulfato/lama de aproximadamente 70/30. Foi testado apenas um sulfato de cálcio para simplificar as formulações. O objetivo é a promoção da formação de etringite, segundo a Equação 6, e com isso acelerar o endurecimento.

Tabela 14 – Tempos de início e fim de presa de várias composições contendo 90 % de base 001 (B) e diferentes teores de lama de anodização (L), gesso (G) e cal (C). A formulação de base foi também testada isoladamente. É assinalada a composição ideal.

<i>Composição (%)</i>	<i>Início de presa (hh:mm)</i>	<i>Fim de presa (hh:mm)</i>
<i>B + 2,5 L + 5,9 G + 1,6 C</i>	03:50	08:20
<i>B + 2,6 L + 6,1 G + 1,3 C</i>	02:00	05:10
<i>B + 4,35 L + 4,35 G + 1,3 C</i>	00:45	04:40
<i>B + 2,8 L + 6,2 G + 1 C</i>	01:30	06:20
<i>B + 3 L + 6,3 G + 0,7 C</i>	00:30	02:40
<i>B + 2,8 L + 6,5 G + 0,7 C</i>	00:15	02:25
<u><i>B + 3,1 L + 6,5 G + 0,4 C</i></u>	<u>00:15</u>	<u>01:15</u>
<i>B + 4,8 L + 4,8 G + 0,4 C</i>	05:20	> 48:00
<i>B + 3,2 L + 6,7 G + 0,1 C</i>	00:17	15:00
<i>B + 3,2 L + 6,8 G</i>	00:15	> 48:00
<i>100% Base</i>	06:40	23:00

O ajuste dos teores nos diferentes componentes permite obter tempos de presa menores. Por exemplo, o uso de percentagens de cal (C) acima de 1 e abaixo de 0,4 faz aumentar os tempos de presa. A melhor relação mássica entre sulfato/lama é de ~70/30 e a percentagem ideal de cal, para esta relação, é de 0,4 %.

A Figura 21 e Figura 22 mostram os espectros de difração de raios X de algumas composições testadas, registados com o objetivo de analisar a formação de etringite. Foram testadas amostras com 100 % de base 001 com 1 e 7 dias de cura, 90 % de base 001 e contendo 3,1 % de lama de anodização (L), 6,5 % de gesso (G) e 0,4 % de cal (C) (composição selecionada com base no menor tempo de presa, ver Tabela 14) com 2 h, 1 e 7 dias de cura e por último 90 % de base 001 com 10 % de gesso (G) após 7 dias de cura.

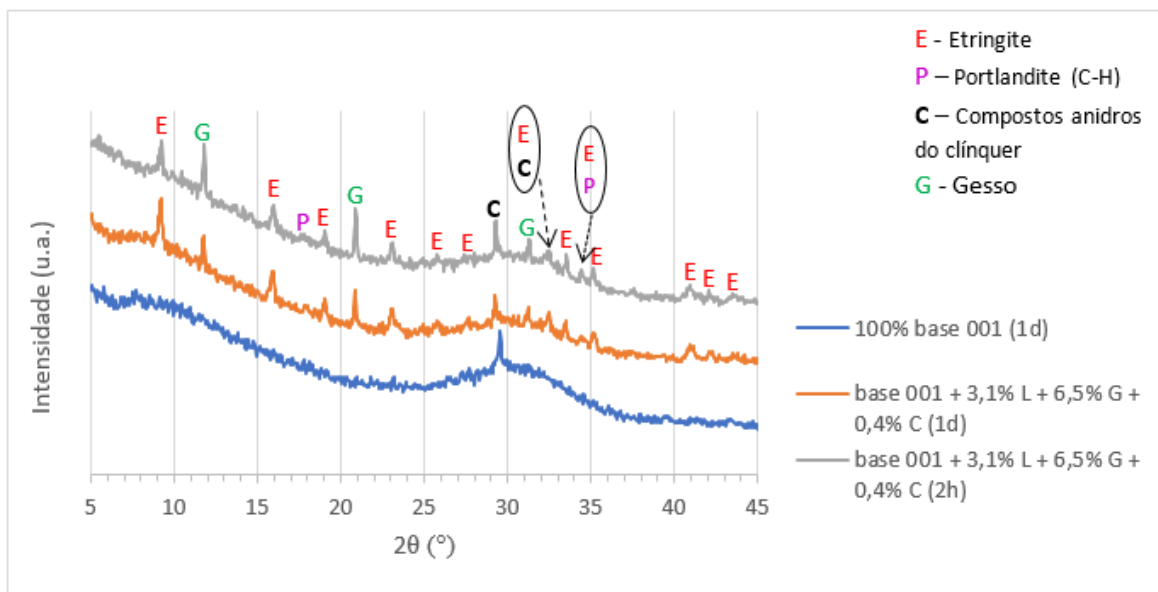


Figura 21 - Espectros de difração de raios X de amostras de formulação base 001, para 1 dia de cura e base 001 contendo 3,1 % de lama (L), 6,5 % de gesso (G) e 0,4 % de cal (C) para 2 h e 1 dia de cura.

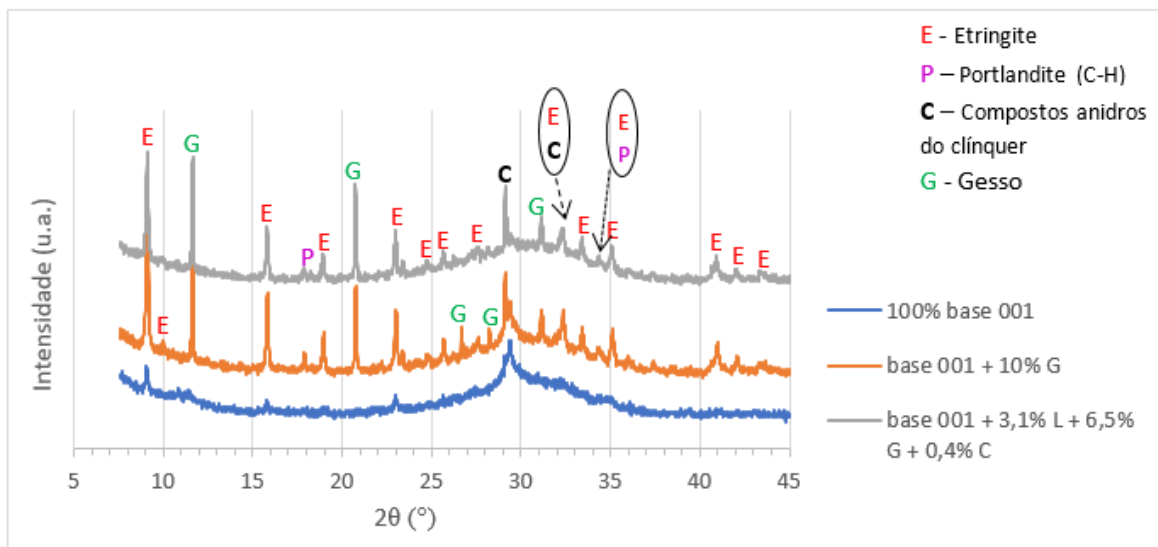


Figura 22 - Espectros de difração de raios X de amostras de formulação base 001 pura, base 001 contendo 10 % de gesso e base 001 com a adição de 3,1 % de lama, 6,5 % de gesso e 0,4 % de cal, ao fim de 7 dias de cura.

Verifica-se a presença de quatro fases: etringite, portlandite, compostos anidros do clínquer (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF , presentes na base 001) e gesso [46]–[51].

As amostras apresentam um desvio na linha de base e a existência de um pico característico correspondente à fase dos compostos anidros do clínquer, existentes na base 001, a cerca de $2\theta = 28^\circ$. Observando apenas os espectros das amostras sem aditivos (base 001), é possível concluir que as escórias de alto-forno apresentam baixo grau de cristalinidade e que, para 1 dia de cura, não se formou etringite. No entanto, após 7 dias de cura já se observam picos referentes a esta fase.

A partir da Figura 21, comparando os espectros da amostra com 1 dia de cura, conclui-se que o papel dos ativadores (lama, gesso e cal) é essencial na formação de etringite. Ainda assim existe gesso por reagir. A análise do espectro da amostra curada durante 2 h revela já todas as fases identificadas ao fim de 1 dia de cura.

A partir da Figura 22 e comparando a formulação de base 001 com 10 % de gesso e a formulação de base 001 com os diferentes ativadores (lama, gesso e cal), praticamente todos os picos coincidem nas duas amostras, o que poderá significar que a existência da lama de anodização de alumínio não está a contribuir para a formação de fases de etringite, para 7 dias de cura. O que poderá estar a ajudar na formação desta fase é a existência de hidróxido de cálcio e cimento (existentes na base 001) e a posterior adição de gesso hemihidratado. De salientar que os picos da Figura 22 são de maior intensidade comparado com os picos da Figura 21, para as amostras com lama, gesso e cal, o que poderá significar que, com o passar do tempo, ocorra um aumento do grau de cristalinidade das amostras.

A Tabela 15 mostra a evolução da resistência mecânica da composição que apresentou menor tempo de presa (Tabela 14), com o tempo de cura.

Tabela 15 - Valores de resistência mecânica da composição selecionada com base no tempo de presa apresentado na Tabela 14, para diferentes tempos de cura.

<i>Composição</i>	<i>Tempo de cura (dias)</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>	<i>Desvio padrão</i>
90 % base 001 + 3,1 % lama + 6,5 % gesso + 0,4 % cal	1	0,35	0,10
	2	0,40	0,02
	3	0,52	0,12
	7	0,46	0,13
	28	0,61	0,15

É possível observar que a lama de anodização de alumínio não contribui para o ganho de resistência mecânica da mistura à base de escórias de alto-forno contendo 0,67 % de cal, 2,34 % de cimento (tendo em conta a percentagem existente na base 001) e 6,5 % de gesso, não atingindo os valores mínimos exigidos.

Em estudos posteriores tentar-se-á incrementar a reatividade da lama por calcinação a temperaturas moderadas, para eliminação de hidróxidos e sulfatos presentes no resíduo.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho é possível concluir que as escórias de alto-forno (90 % de Ecocem e 10 % de Ecocem Plus), o subproduto da indústria de fabricação de ferro, são promissoras na substituição parcial do cimento Portland em argamassas. No entanto, ficou clara a necessidade de se adicionar um aditivo que acelere o endurecimento das misturas, promovendo a formação de etringite primária e de C-S-H, uma vez que as escórias ECO apenas apresentaram resistência à compressão após 28 dias de cura (3,8 MPa). Os potenciais ativadores estudados apresentaram efeitos distintos: (i) a adição de 1 % de hidróxido de cálcio ou de cimento Portland confere adequada resistência à compressão nos primeiros três dias de cura, 3,8 MPa com hidróxido de cálcio e 2,5 MPa no caso do cimento Portland; (ii) a adição de 5 % de gesso hemihidratado só promove aumento de resistência para tempos de cura mais longos (28 dias), apresentando valores de 29,4 MPa.

A vertente de estudo que explorou a adição de uma fonte externa de alumina na potencial formação de etringite, envolveu o uso de lama de anodização de alumínio, cimento aluminoso comercial (CAC) e escória gerada na produção de alumínio (EF). Os resultados mostram que a adição de alumina não é benéfica para o sistema estudado, aumentando o tempo aberto e mantendo, no geral, a resistência à compressão (com exceção da lama de anodização que a diminuiu).

Foram testadas várias formulações de base (designada 001) composta por 97,1 % escórias ECO, 0,3 % hidróxido de sódio e 2,6 % cimento Portland, com a adição de diferentes percentagens de lama, cal e gesso. A mistura composta por 90 % de base 001, 3,1 % de lama de anodização, 6,5 % de gesso hemihidratado e 0,4 % hidróxido de cálcio apresentou tempo de presa mínimo/ideal, de cerca de 1 hora e 15 minutos. No entanto, a resistência mecânica obtida ficou aquém do desejável, não ultrapassando 0,6 MPa após 28 dias de cura. As análises de difração de raios X revelaram não ocorrer formação de etringite nos primeiros tempos de cura, denotando inércia química do resíduo que contraria alguns estudos prévios. Por isso, sugere-se a calcinação da lama a temperaturas moderadas (400 e 800 °C) que permita decompor hidróxidos e sulfatos de alumínio presentes na lama e, dessa forma, incrementar a potencial reatividade.

Este trabalho permitiu também concluir que a utilização de escórias metalúrgicas mais finas incrementa a reatividade das misturas e, conseqüentemente, a velocidade e grau de endurecimento. No entanto, o uso de 100 % da escória de alto-forno Ecocem Plus (maior área superficial) afeta negativamente a trabalhabilidade da pasta e aumenta os custos de produção do material. Em trabalho de continuação sugere-se avaliar a utilização de plastificantes que assegurem a desejável trabalhabilidade da pasta e possibilite assim a sua utilização a nível industrial.

Como mencionado ao longo do trabalho, não existe informação na literatura que explique os mecanismos de reação entre os aditivos testados e a escória de alto-forno. Também não foi esse o objetivo deste estudo preliminar, guiado essencialmente pela identificação da potencial reatividade de alguns materiais. Por isso, como trabalho futuro, sugere-se a realização de estudos que permitam esclarecer as reações que ocorrem nestes sistemas complexos.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] U. S. Geological Survey (USGS), *Mineral Commodity Summaries*. 2017.
- [2] C. Meyer, “The greening of the concrete industry”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, n. 8, pp. 601–605, 2009.
- [3] P. F. Linhares, “Avaliação de ligantes minerais em argamassas-cola”, Universidade de Aveiro. Relatório de estágio, 2011.
- [4] R. S. V. M. N. Paulo, “Caracterização de Argamassas Industriais”, Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2006.
- [5] S. C. G. Oliveira, “Desenvolvimento de métodos expeditos de caracterização de argamassas de construção de um fabricante do mercado português”, Universidade de Aveiro. Relatório de estágio, 2008.
- [6] J. S. Coutinho, “Materiais de Construção 2 - 1º Parte - Ligantes e Caldas”, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.
- [7] P. Faria, “Argamassas de revestimento para alvenarias antigas - Contribuição para o estudo da influência dos ligantes”, Universidade Nova de Lisboa. Tese de Doutoramento, 2004.
- [8] S. M. S. Botas, “Avaliação do comportamento de argamassas em climas frios”, Universidade Nova de Lisboa. Dissertação de Mestrado, 2009.
- [9] D. A. Silva e H. R. Roman, “Caracterização microestrutural de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA”, *Ambiente Construído*, vol. 2, n. 2, pp. 31–46, 2002.
- [10] “Saint-Gobain Weber Portugal”, *Glossário*. [Online]. Disponível em: <https://www.weber.com.pt/header/glossario.html>. [Acedido: 14-Dez-2017].
- [11] M. R. S. Veiga, “Comportamento de argamassas de revestimento de paredes - contribuição para o estudo da sua resistência à fendilhação”, Teses e Programas de Investigação LNEC, 1998.

- [12] H. Paiva, L. M. Silva, J. A. Labrincha, e V. M. Ferreira, “Effects of a water-retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar”, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n. 7, pp. 1257–1262, 2006.
- [13] D. A. Silva e P. J. M. Monteiro, “The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy”, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n. 8, pp. 1501–1507, 2006.
- [14] A. Oliveira, B. Corrêa, I. Ribeiro, R. Souza, e L. Calçada, “Influência do uso de aditivo retentor de água à base de éter de celulose nas propriedades das argamassas de assentamento em alvenaria estrutural de blocos de concreto”, *Ambiente Construído*, vol. 15, n. 3, pp. 57–69, 2015.
- [15] “NP EN 197-1:2001 – Cimento – Parte 1: Composição, especificação e critérios de conformidade para cimentos correntes”.
- [16] “Ministério das obras públicas, transportes e comunicações”, *Parlamento Europeu*, pp. 4482–4490, 2007.
- [17] J. B. P. A. Gomes, A. P. F. Pinto, “Materiais de Construção Cimento Portland e Adições”. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2013.
- [18] M. F. S. Reis, “Estudo da presa do cimento por medidas eléctricas”, Dissertação de Mestrado. Univerisade de Aveiro, 2007.
- [19] D. N. Huntzinger e T. D. Eatmon, “A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 17, n. 7, pp. 668–675, 2009.
- [20] Y. Cancio Díaz *et al.*, “Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies”, *Development Engineering*, vol. 2, n. May 2016, pp. 82–91, 2017.
- [21] World Bussiness Council for Sustainable Development, “The Cement Sustainability Initiative”, *Agenda for Action*, 2012. [Online]. Disponível em: <https://www.wbcdcement.org/pdf/csi.pdf>. [Acedido: 01-Nov-2017].

- [22] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullerjahn, e L. Black, “The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends”, *Cement and Concrete Research*, vol. 66, pp. 91–101, 2014.
- [23] “Um novo método transforma resíduos industriais em cimento”, 2015. [Online]. Disponível em: <http://www.dicyt.com/viewNews.php?newsId=33814>. [Acedido: 25-Out-2017].
- [24] A. Lourenço, “Desenvolvimento de argamassas de colagem com teor de cimento reduzido”, Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2014.
- [25] S. C. Pal, A. Mukherjee, e S. R. Pathak, “Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete”, *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n. 9, pp. 1481–1486, 2003.
- [26] S. Kumar *et al.*, “Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, n. 8, pp. 679–685, 2008.
- [27] J. Rieke, “How it works: The Blast Furnace”. [Online]. Disponível em: http://www.thepotteries.org/shelton/blast_furnace.htm. [Acedido: 01-Mai-2018].
- [28] “Iron Extraction and The Blast Furnace”, 2013. [Online]. Disponível em: <http://mrphillipsgcsechemistry.blogspot.pt/2013/12/iron-extraction-and-blast-furnace.html>. [Acedido: 01-Mai-2018].
- [29] A. Gruskovnjak *et al.*, “Hydration mechanisms of super sulphated slag cement”, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n. 7, pp. 983–992, 2008.
- [30] J. S. Reschke, “Escória granulada de fundição utilizada como substituição ao cimento em concretos: Avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, 2003.
- [31] V. M. John, “Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio”, Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado, 1995.

- [32] Q. Wang, P. Yan, e G. Mi, “Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement”, *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 8–14, 2012.
- [33] M. N. Sartor, “Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos”, Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado, 2006.
- [34] F. R. Pereira, “Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas”, Universidade de Aveiro. Tese de Doutorado, 2006.
- [35] E. B. da Costa, E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, L. A. Gobbo, e A. P. Kirchheim, “Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge”, *Construction and Building Materials*, vol. 122, pp. 373–383, 2016.
- [36] F. R. Pereira, A. F. Nunes, A. M. Segadães, e J. A. Labrincha, “Refractory Formulations Made of Different Wastes and Natural Sub-Products”, *Key Engineering Materials*, vol. 264–268, pp. 1743–1746, 2004.
- [37] M. T. Souza, C. K. Maykot, A. C. Z. Araújo, F. Raupp-Pereira, e A. P. Novaes de Oliveira, “Electrolytes’ influence on foamability and foam stability of cement suspensions”, *Construction and Building Materials*, vol. 157, pp. 363–371, 2017.
- [38] I. Marques e M. Vieira, “Recycling of Residual Sludge from Aluminium Anodizing and Lacquering in Clay Bricks - A Case Study of Portuguese Industries”, *4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization*, pp. 249–255, 2012.
- [39] M. J. P. M. Ribeiro, “Valorização de resíduos industriais e formulação de novas composições cerâmicas: reactividade e comportamento térmico e elétrico”, Universidade de Aveiro. Tese de Doutorado, 2004.
- [40] M. J. Ribeiro, D. U. Tulyaganov, J. M. Ferreira, e J. A. Labrincha, “Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies”, *Ceramics International*, vol. 28, n. 3, pp. 319–326, 2002.

- [41] D. U. Tulyaganov, S. M. H. Olhero, M. J. Ribeiro, J. M. F. Ferreira, e J. A. Labrincha, “Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled Al-rich anodizing sludge”, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 10, n. 6, pp. 311–318, 2002.
- [42] T. Hofelich, L. Wadsö, A. L. Smith, H. Shirazi, e S. R. Mulligan, “The Isothermal Heat Conduction Calorimeter: A Versatile Instrument for Studying Processes in Physics, Chemistry, and Biology”, *Journal of Chemical Education*, vol. 78, n. 8, p. 1080, 2001.
- [43] R. X. Magallanes-Rivera e J. I. Escalante-García, “Anhydrite/hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity”, *Construction and Building Materials*, vol. 65, pp. 20–28, 2014.
- [44] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, e L. Black, “The impact of alumina availability on sulfate resistance of slag composite cements”, *Construction and Building Materials*, vol. 119, pp. 356–369, 2016.
- [45] S. Liu, L. Wang, Y. Gao, B. Yu, e W. Tang, “Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement”, *Thermochimica Acta*, vol. 605, pp. 37–42, 2015.
- [46] R. Jadhav e N. C. Debnath, “Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 34, n. 5, pp. 1137–1150, 2011.
- [47] Y.-W. Wang e F. C. Meldrum, “Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n. 41, p. 22055, 2012.
- [48] H. Li, X. Guan, X. Zhang, P. Ge, X. Hu, e D. Zou, “Influence of superfine ettringite on the properties of sulphoaluminate cement-based grouting materials”, *Construction and Building Materials*, vol. 166, pp. 723–731, 2018.
- [49] J. M. A. Elsamni, “LONG TERM PERFORMANCE OF PORTLAND LIMESTONE CEMENT CONCRETE”, Ain Shams University, Egypt. Master’s thesis, 2011.

- [50] “RRUFF Project - The Database”. [Online]. Disponível em: <http://rruff.info/Ettringite>. [Acedido: 14-Mai-2018].
- [51] “RRUFF Project - The Database”. [Online]. Disponível em: <http://rruff.info/Portlandite>. [Acedido: 14-Mai-2018].